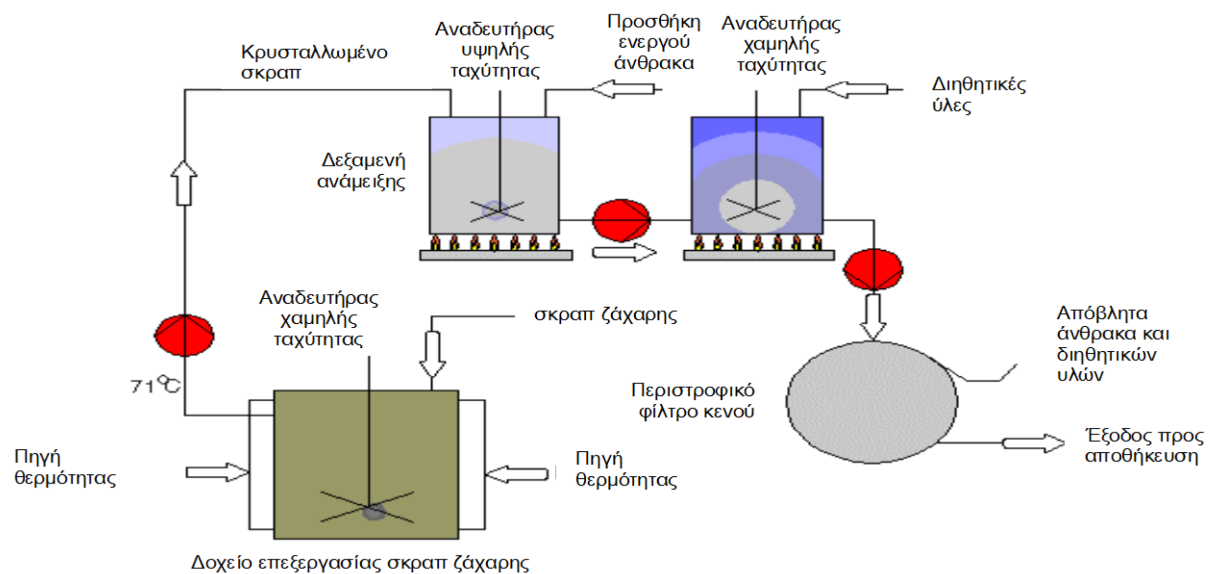
**ODYSSEAS N. KOPSIDAS**

Economist – Civil Engineer MSc, PhD Candidate

# *Execution of Measurements for Determining the Parameters Affecting the Thermochemical Treatment of Biomass and the Adsorption/Desoprtion of Dyes.*




**PIRAEUS 2016**

**Οδυσσέας Κοψιδάς**



**ISBN :**

**Part I: Autohydrolyzed biomass and adsorbent aging**

**Program THALIS:** INOVBIOMASS: “Development of new material from waste biomass for hydrocarbons adsorption in aquatic environments”

**Workpackage** WP 5. Factorial experimental design and execution of measurements for determining the parameters affecting the behavior of the novel adsorbent in aquatic solutions and colloidal suspensions of hydrocarbons, salts and dyes

**Activity** 5.1 Factorial experimental design and execution of measurements for determining the parameters affecting the thermochemical treatment of biomass and the adsorption/desoprtion of hydrocarbons, also including kinetic models for material degradation due to ageing/deterioration (to account for degradation at storage/transfer)

**Interim Technical Report**

**Title**: Execution of measurements for determining the parameters affecting the thermochemical treatment of biomass and the adsorption/desoprtion of dyes. Part I: Autohydrolyzed biomass and adsorbent aging

**By Odysseas N. Kopsidas**

Piraeus, December 2013

This research has been co-financed by the European Union (European Social Fund - ESF) and Greek national funds through the Operational Program "Education and Lifelong Learning" of the National Strategic Reference Framework (NSRF) - Research Funding Program: THALIS - UNIVERSITY OF PIRAEUS - DEVELOPMENT OF NEW MATERIAL FROM WASTE BIOMASS FOR HYDROCARBONS ADSORPTION IN AQUATIC ENVIRONMENTS.

**Table of Contents**

## 1. Introduction

Autohydrolysis or selfhydrolysis or hydrothermal treatment of lignocellulosic materials like sawdust and straw is already used in bioethanol industry for water soluble fermentable sugars production [1] and [2]. The main idea in this report is the use of the autohydrolysis and other thermochemical treatments' solid residue as an adsorbent. In fact, the adsorbent is the solid by-product in the fermentable sugars production by autohydrolysis. Moreover, sawdust and straw is a by-product of the wood and agricultural industry and pure water is used as autohydrolysis reagent can be recycled after the fermentation and the water/bioethanol distillation processes. Consequently, the present work might also be considered within an Industrial Ecology framework.

Autohydrolysis of lignocellulosic materials can be used as a first step while enzymatic or acid hydrolysis is usually used as second step in the bioethanol industry. Autohydrolysis might significantly increase the enzymatic hydrolysis efficiency [1]. Many industrial byproducts (e.g. sawdust, and wood-chips) and agricultural residues, e.g. corncobs, almond shells, olive stones, rice husks, wheat straw, and barley straw, can be used as feedstock for the production of xylo-oligosaccharides by autohydrolysis [2].

According to many review papers [3], [4], [5], [6], [7] and [8] low-cost adsorbents offer a lot of promising benefits for commercial purposes in the future. They could be used in place of commercial activated carbon for the removal of dyes in aqueous solutions.

Many industries, such as paper, plastics, food, printing, leather, cosmetics and textile, use dyes in order to color their products [1]. In textile industries about 10–15% of the dye gets lost in the effluent during the dyeing process which are harmful products and may cause cancer epidemics [2- 3]. Dyes usually have a synthetic origin and complex aromatic molecular structures which make them more stable and more difficult to biodegrade [1- 4]. The industrial runoffs are usually discarded into rivers and lakes, altering the biological stability of surrounding ecosystems [5]. Therefore, removal of dyestuffs from wastewater has received considerable attention over the past decades.

In wastewater treatment, various methods applied to remove dyes include photocatalytic degradation [6], membrane separation [7], chemical oxidations [8] and electrochemical process. Among the above mentioned techniques of dye removal, the process of adsorption gives the best results as it can be used to remove different types of coloring materials [10].

Adsorption onto activated carbon is the most widespread technology for the removal of pollutants from water and wastewaters. The disadvantage of activated carbon is its high cost [11]. Hence, it is of pivotal importance thence of low-cost substitute

absorbents to replace activated carbons. Various types of untreated biomass have been reported to have a use in dye removal: sawdust [9] and [11], wheat straw [12], cedar sawdust [13], rubberwood sawdust [14], kudzu [15], banana and orange peels [16] and palm kernel fiber [17, 11], peanut husk [4], palm kernel fibre [11], *Turbinaria turbinate* alga [12], graphene [13], defatted jojoba [14] and sugar beet pulp [15].

Further, numerous pretreated lignocellulosic materials are used to remove dyes in water and wastewater. Pyrolyzed date pits [16], date stones [17] and *Turbinaria turbinate* alga [12] have proved to be effective adsorbents. Acid and alkali pretreated lignocellulosic materials (wheat straw, corncobs, barley husks, wood sawdust) were successfully used as adsorbents for a variety of dyes [18], [19] and [20]. Prehydrolysed (with dilute sulphuric acid aquatic solution at 100 °C) wheat straw [12] and beech sawdust [21] and chloride salts treated (at 100 °C) beech sawdust [9] and [11] has been proven to be effective for basic dyes adsorption in batch and fixed-bed systems.

In this study continuous fixed-bed-column systems were investigated. The adsorbents which we use are: spruce (*Picea Abies*) untreated, spruce modified by autohydrolysis, wheat straw untreated, barley straw untreated, lentil straw untreated, chickpeas straw untreated, algae untreated. The column systems were filed with biomass at various initial dye concentrations, flow rates and bed-depths. The column kinetics of Methylene Blue (MB) adsorption on spruce (*Picea Abies*) untreated, spruce modified by autohydrolysis, wheat straw untreated, barley straw untreated, lentil straw untreated, chickpeas untreated, algal untreated biomass was simulated herein, using biomass as control, in order to facilitate its potential use as a low cost adsorbent for wastewater dye removal. Economies arise when the facility that can use such adsorption materials is near a source of a lignocellulosic waste as agricultural residues, thus saving transportation cost and contributing to Industrial Ecology at local level.

## 2. Materials and Methods

### *2.1. Materials*

#### 2.1.1 Adsorbents

The Scots pine (*Pinus sylvestris L.*) sawdust used was obtained from a local furniture manufacturing company, as a suitable source for full-scale/industrial applications. The moisture content of the material when received was 8.7% (w/w); after screening, the fraction with particle sizes between 0.2 and 1 mm was isolated. The composition of the raw material was as follows (expressed in % w/w on a dry weight basis): 40.1% cellulose measured as glucan (with 52.5% XRD degree of crystallinity); 28.5% hemicelluloses (16.0% measured as manan, 8.9% measured as xylan and the rest 3.6% measured as arabinan); 27.7% Klason acid-insoluble lignin, 0.2% ash, and 3.5% extractives and other acid soluble components (e.g. acid soluble lignin).

The Spruce (*Picea Abies*) sawdust used was obtained from a local furniture manufacturing company, as a suitable source for full-scale/industrial applications. The moisture content of the material when received was 9% (w/w); after screening, the fraction with particle sizes between 0.2 and 0.9 mm was isolated.

Wheat straw (*Triticum aestivum*) obtained from Thessaly in Central Greece had a moisture content of 8.75% w/w. It was chopped with hedge shears in small pieces and the fraction with sizes 1–2 cm (representing more than 95% of the raw total wheat straw) was collected by sieving. This fraction was chosen because it is more suitable for scale up of the process.

Table 1: Synthesis of wheat straw.

| Component | Original wheat straw |
|---|---|
| Fine grinded wheat straw | |
| Cellulose | 36.2 |
| Hemicelluloses | 31.6 |
| Acid-insoluble lignin | 27.2 |
| Ash | 1.0 |
| Extractives and others | 4.0 |
| BET surface area ($m^2$ $g^{-1}$) | 3.1 |

Barley straw (*Hordeum vulgare*) used was obtained from Thessaly (Central Greece), as a suitable source for full-scale/industrial applications. Barley straw contains 27% w/w hemicelluloses, 33% w/w cellulose, lignin 28% w/w and 12% w/w ash. The moisture of the material measured was 8.5% w/w. After grinding in a hummer mill and screening, the fraction with particle sizes between 1 and 2 cm was isolated as ‘coarse grinded barley straw’. The material was saturated for 24 hours prior to adsorption experiments. The moisture of the barley straw was 8.5% w/w. After grinding by a hummer mill and screening, the fraction with particle sizes between 1.5 and 2.5 cm was isolated as ‘coarse grinded barley straw’. It was saturated for 24 hours before the experimental procedure.

The Lentil straw (*Lens culinaris)* is an edible pulse. It is a bushy annual plant of the legume family, grown for its lens-shaped seeds. It is about 40 centimeters (16 in) tall and the seeds grow in pods, usually with two seeds in each. Lentils have been part of the human diet since the aceramic (before pottery) Neolithic times, being one of the first crops domesticated in the Near East. Archeological evidence shows they were eaten 9,500 to 13,000 years ago. Lentil colors range from yellow to red-orange to

green, brown and black. Lentils also vary in size and are sold in many forms, with or without the skins, whole or split.

The chickpeas straw is from a plant which grows to between 20–50 cm (8–20 inches) high and has small feathery leaves on either side of the stem. Chickpeas are a type of pulse, with one seedpod containing two or three peas. It has white flowers with blue, violet or pink veins. Chickpeas need a subtropical or tropical climate with more than 400 millimetres (16 in) of annual rain (citation needed). They can be grown in a temperate climate but yields will be much lower.

Algae (*Microcystis*, *Cyclotella*, *Cryptomonas* and *Scenedesmus*) Algae are a very large and diverse group of simple, typically autotrophic organisms, ranging from unicellular to multicellular forms, such as the giant kelp (large brown alga), that may grow up to 50 meters in length. Most are photosynthetic and "simple" because they lack many of the distinct cell organelles and cell types found in land plants. The largest and most complex marine forms are called seaweeds.

Wood chips are a medium-sized solid material made by cutting, or chipping, larger pieces of wood. Woodchips may be used as a biomass solid fuel and are raw material for producing wood pulp. They may also be used as an organic mulch in gardening, landscaping, restoration ecology and mushroom cultivation. According to the different chemical and mechanical properties of the masses, the wood logs are mostly peeled, and the bark chips and the woodchips processed in different processes. Wood chips used for chemical pulp must be relatively uniform in size and free of bark. The optimum size varies with the wood species. It is important to avoid damage to the wood fibres as this is important for the pulp properties. For roundwood it is most common to use disk chippers. A typical size of the disk is 2.0 - 3.5 m in diameter, 10 – 25 cm in thickness and weight is up to 30 tons. The disk is fitted with 4 to 16 knives and driven with motors of ½ - 2 MW. Drum chippers are normally used for wood residuals from saw mills or other wood industry.

### 2.1.2. Adsorbates

Methylene Blue (CI 52015) is a heterocyclic aromatic chemical compound with the molecular formula C16H18N3SCl. It has many uses in a range of different fields, such as biology and chemistry. At room temperature it appears as a solid, odorless, dark green powder, that yields a blue solution when dissolved in water. The hydrated form has 3 molecules of water per molecule of methylene blue. Methylene blue should not be confused with methyl blue, another histology stain, new methylene blue, nor with the methyl violets often used as pH indicators. As an experimental pharmaceutical drug, the International Nonproprietary Name (INN) of methylene blue is methylthioninium chloride. Methylene blue was first prepared in 1876 by German chemist Heinrich Caro (1834-1910). The formation of methylene blue after the reaction of hydrogen sulfide with dimethyl-p-phenylenediamine and iron(III) at pH 0.4 – 0.7 is used to determine by photometric measurements sulfide concentration

in the range 0.020 to 1.50 mg/L (20 ppb to 1.5 ppm). The test is very sensitive and the blue coloration developing upon contact of the reagents with dissolved H2S is stable for 60 min. Ready-to-use kits such as the Spectroquant sulfide test [8] facilitate routine analyses. The methylene blue sulfide test is a convenient method often used in soil microbiology to quickly detect in water the metabolic activity of sulfate reducing bacteria (SRB). It should be observed that in this test, methylene blue is a product of reaction and not a reagent.

The addition of a strong reducing agent, such as ascorbic acid, to a sulfide-containing solution is sometimes used to prevent sulfide oxidation from atmospheric oxygen. Although it is certainly a sound precaution for the determination of sulfide with an ion selective electrode, it might however hamper the development of the blue color if the freshly formed methylene blue is also reduced, as described here above in the paragraph on redox indicator.

### *2.2 Pretreatment*

The autohydrolysis process was performed in a 3.75-L batch reactor PARR 4843. The isothermal autohydrolysis time was tai = 0, 10, 20, 30, 40 and 50 min (not including the non-isothermal preheating and the cooling time-periods); the reaction was catalyzed by the organic acids produced by the pine sawdust itself during autohydrolysis at a liquid-to-solid ratio of 10:1; the liquid phase volume (water) was 2000 mL and the solid material dose (pine sawdust) was 200 g; stirring speed 150 rpm. The reaction ending temperature values were T = 160 °C, 200 °C and 240 °C, reached after t = 42, 62 and 80 min preheating time values, respectively. The autohydrolysis product was filtered using a Buchner filter with Munktell paper sheet (grade 34/N) to separate the liquid phase and from the solid phase. The solid residue was washed with water until neutral pH (the initial filtrate pH was 2.90–4.76 depending on the autohydrolysis severity). The solid residue was dried at 110 °C for 10 days at room temperature to reach the humidity of the untreated material. Then it was used as adsorbent.

### *2.3. Continuous fixed-bed column studies*

#### 2.3.1. Adsorption studies

Continue-flow experiments were carried out on Stainless steel columns with dimensions 15 X 2.5 and 25 X 2.5cm. The bed height was $x$ = 15 cm and 25 cm, respectively. The adsorbent weight was $m$ = 32 g and 54 g, respectively. The pH was 8.0. The flow rates were fixed at approximately 20 and 40 mL min$^{-1}$ using a preparative HPLC pump, LaPrep P110 - VWR - VWR International. The initial concentrations of MB were 160, 80 and 40 mg L$^{-1}$. To determine the concentration of MB in the effluent, samples of outflow were peaked at 100 mL intervals.

### 2.3.2. Desorption studies

At the end of each one of the above mentioned sorption experiments, desorption tests were performed using distilled water as influent. The flow rate was fixed at about 20 mL $min^{-1}$. To determine the concentration of MB in the effluent, samples of outflow were collected at 100 mL intervals.

## 3. Results and Discussion

### *3.1. Continuous fixed-bed-column adsorption model*

A widely used continuous fixed-bed-column model was established by Bohart and Adams [28], who assumed that the rate of adsorption is controlled by the surface binding (through chemical reaction or physical interaction) between adsorbate and unused capacity of the solid, i.e., adsorption rate = $K \cdot C \cdot C_u$, where $K$ is the adsorption rate coefficient, $C$ is the adsorbate concentration at the solid phase at distance $x$, and $C_u$ is the unused surface adsorptive capacity at time $t$, expressed as mass per volume of bed. The material balance for adsorbate is given by the partial differential equation

$$\frac{\partial C_u}{\partial t} = -K \cdot C \cdot C_u \qquad (1)$$

while the corresponding partial differential equation for the $C_u$ decrease is

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{K}{u} \cdot C \cdot C_u \qquad (2)$$

where $u$ is the superficial liquid velocity. These equations are obtained neglecting diffusion and accumulation terms, assumptions that are valid in chemical engineering practice, provided that strict scale up specifications are kept in the design stage and successful operation conditions are kept in the industrial operation stage.

The differential equations can be integrated over the total length $x$ of the bed to give:

$$\ln\left(\frac{C_i}{C} - 1\right) = \ln[\exp\left(\frac{K.N.x}{u}\right) - 1] - K \cdot C_i \cdot t \qquad (3)$$

where $N$ (mg $L^{-1}$); is the initial or total adsorption capacity coefficient, also quoted as $C_{u,0}$ [28]; $C$=effluent concentration (mg $L^{-1}$); $C_i$=influent concentration (mg $L^{-1}$); $K$=adsorption rate coefficient ($L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$); $x$=bed depth (cm); $u$=linear velocity (cm·min$^{-1}$); and $t$=time (min). Since $\exp(K.N.x/u)$ is usually much greater than unity, this equation can be simplified to:

$$\ln\left(\frac{C_i}{C}-1\right)=\frac{K \cdot N \cdot x}{u}-K \cdot C_i \cdot t \qquad (4)$$

which is commonly used by researchers, because of its convenience in estimating the values of parameters $K$ and $N$ through linear regression either of $\ln[(C_0 / C_i) - 1]$ vs $t$ or $t$ vs $x$ when the following rearrangement is adopted:

$$t=\frac{N \cdot x}{C_i \cdot u}-\frac{1}{K \cdot C_i} \cdot \left(\ln \frac{C_i}{C}-1\right) \qquad (5)$$

In this rearrangement, $t$ is the time to breakthrough, i.e., the time period required for concentration to reach a predetermined value. For using the last expression as a linear regression model, wastewater is passed through beds of varying depths, keeping constant $C_i$ and $u$, preferably at values similar to those expected to prevail under real conditions at full scale. Alternatively, it can be performed by the aid of at least three columns arranged in series. In such a case, sampling takes place at the bottom of each column and measured for adsorbate concentration, making more frequent measurements when approaching the breakthrough concentration $C$. Finally, the time at which the effluent reaches this concentration is used as the dependent variable while $x$ plans the role of the independent one. Evidently, the use of such a regression model implies the additional error of measuring the independent variable with less precision in comparison with the dependent. The common error in both models comes from the estimation of concentration from measuring adsorbance although the reference relation/curve has been structured/drawn in the inverse mode, i.e., for predetermined concentrations the corresponding adsorbances have been measured.

In the present work, the model of eq. (5) has been used for parameter values estimation through linear regression to obtain numerical results comparable with corresponding data found for other fixed bed adsorption studies in literature. The non-linear form of this model is:

$$C = \frac{C_i}{1 + Ae^{-rt}} \tag{6}$$

where $A = e^{K \cdot N \cdot x / u}$; $r = K \cdot C_i$.

On the other hand, Clark [29] has advanced the Bohart and Adams model [28] by incorporating the parameter *n* of the Freundlich adsorption isotherm:

$$C = \left[ \frac{C_i^{\,n-1}}{1 + Ae^{-rt}} \right]^{\frac{1}{n-1}} \tag{7}$$

where *n*=inverse of the slope of the Freundlich isotherm [22]. Finally, the Bohart and Adams model [28] can be reduced for *n*=2 from Clark model [29].

### *3.2. Continuous fixed-bed-column desorption model*

The kinetic equation used for desorption is the following:

$$C = C'_0 \, e^{-k' \cdot t'} \tag{8}$$

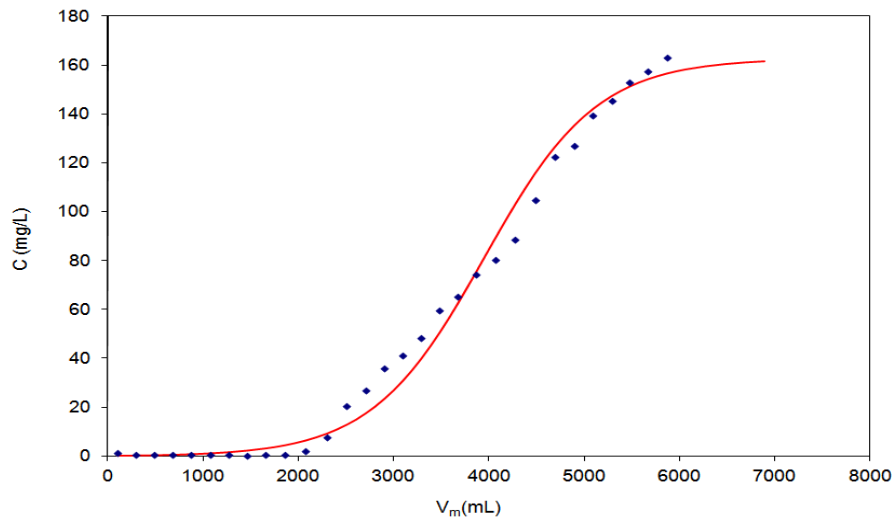
where $C'_0$ is the initial MB concentration of desorption effluent, *k'* is desorption rate constant assuming first order desorption kinetics and *t'* is desorption time.

### *3.3. Fixed-bed column results for MB adsorption on lignocellulosic biomass*

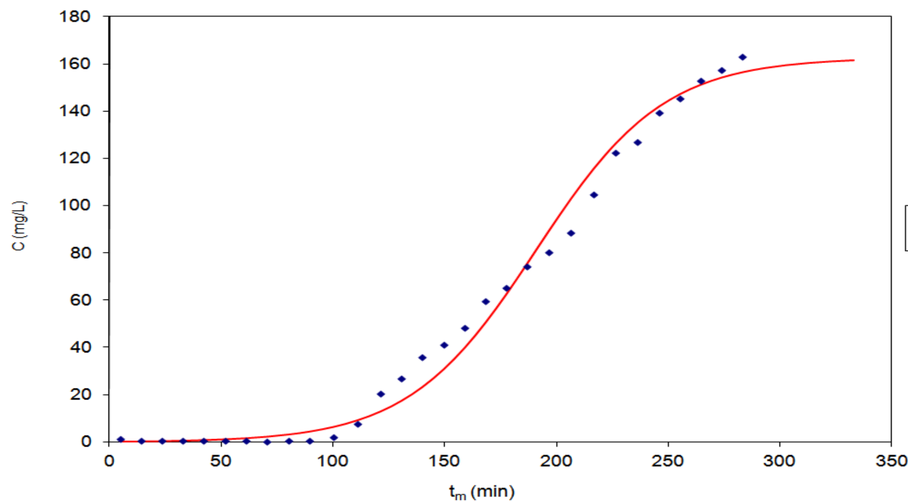
#### 3.3.1. Fixed-bed column results for spruce.

In chemical processing, a packed bed is a hollow tube, pipe, or other vessel that is filled with a packing material. The packing can be randomly filled with small objects like Raschig rings or else it can be a specifically designed structured packing. Packed beds may also contain catalyst particles or adsorbents such as zeolite pellets, granular activated carbon, etc. The purpose of a packed bed is typically to improve contact between two phases in a chemical or similar process. Packed beds can be used in a chemical reactor, a distillation process, or a scrubber, but packed beds have also been

used to store heat in chemical plants. In this case, hot gases are allowed to escape through a vessel that is packed with a refractory material until the packing is hot. Air or other cool gas is then fed back to the plant through the hot bed, thereby pre-heating the air or gas feed. The Ergun equation can be used to predict the pressure drop along the length of a packed bed given the fluid velocity, the packing size, and the viscosity and density of the fluid.

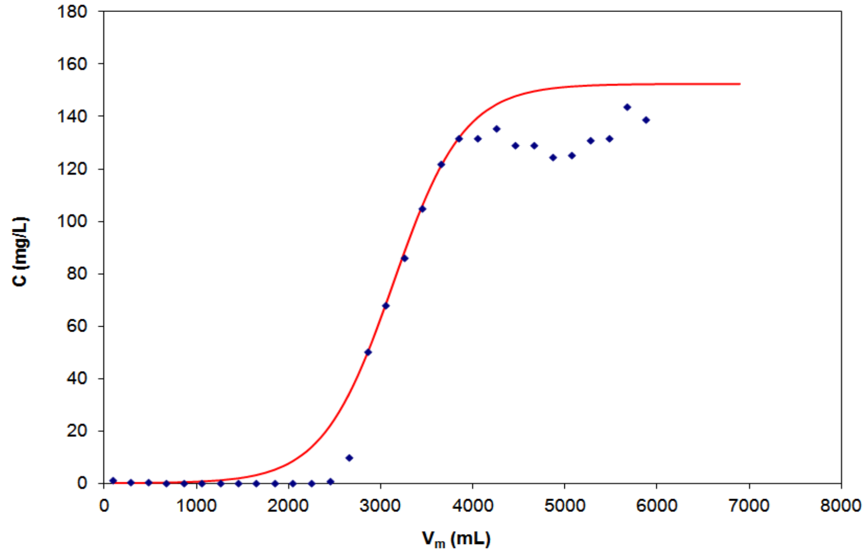



(a)

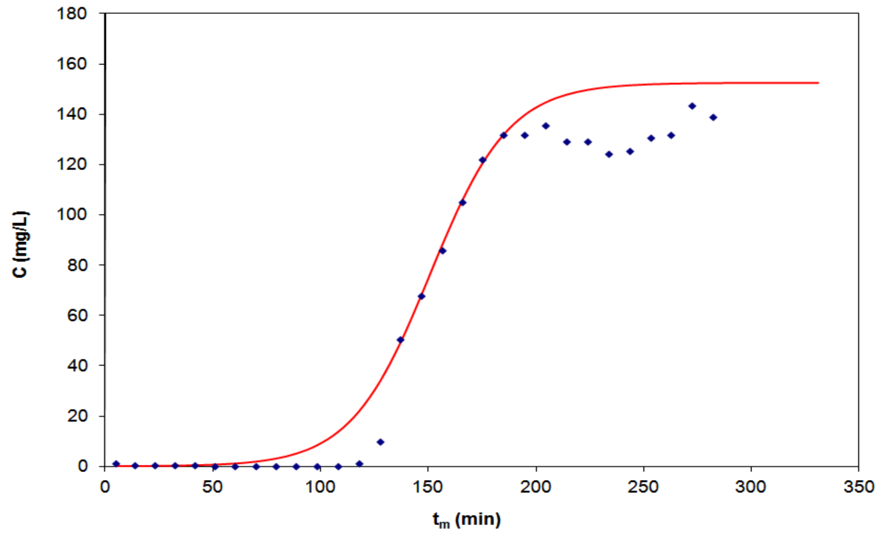



(b)

Fig. 1: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

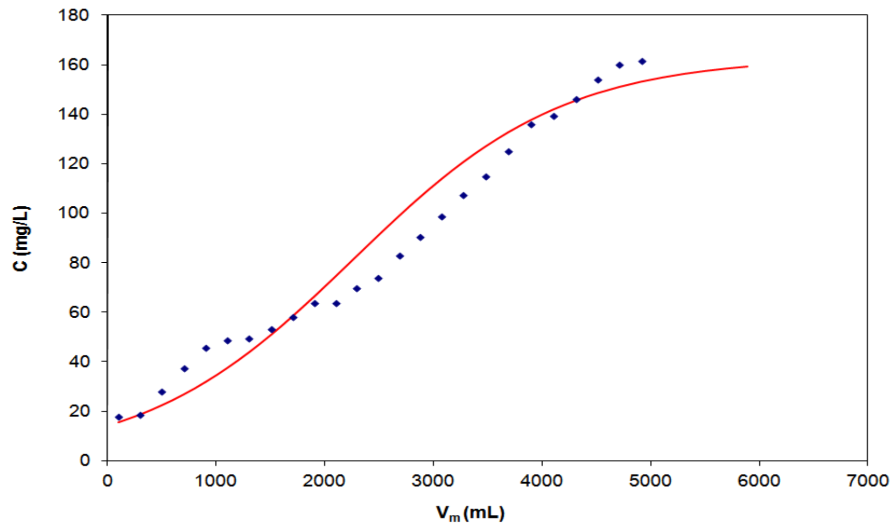



(a)

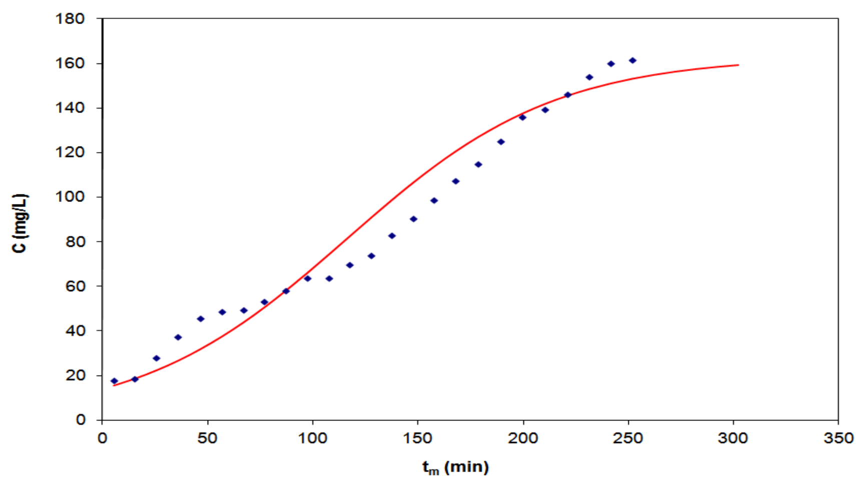



(b)

Fig. 2: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

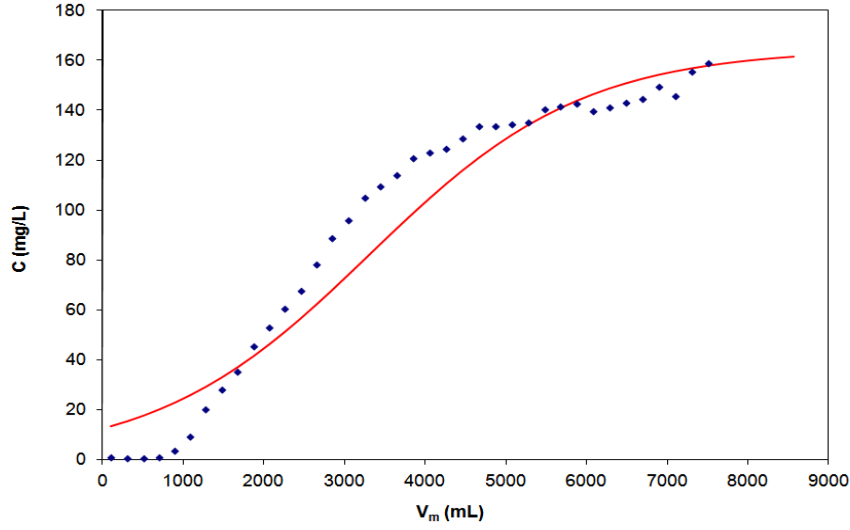



(a)

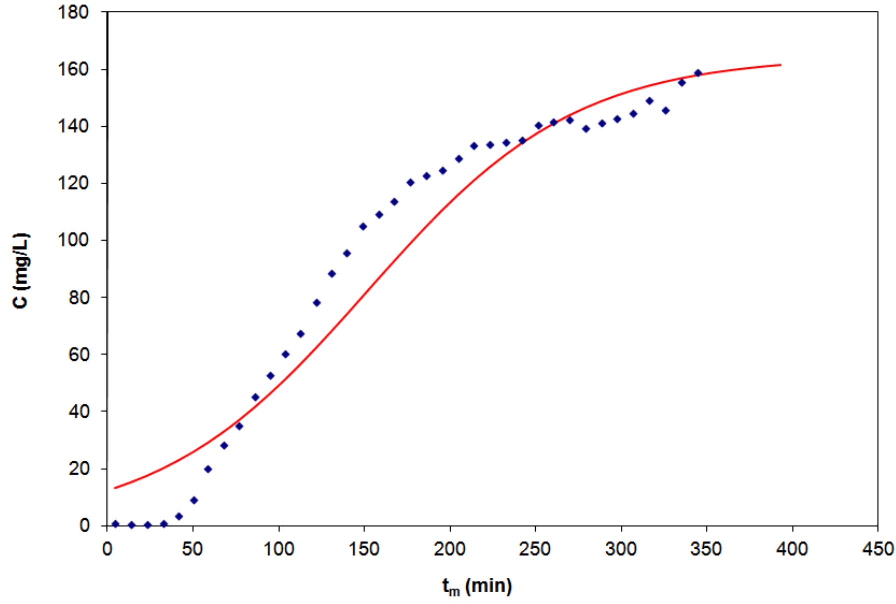



(b)

Fig. 3: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

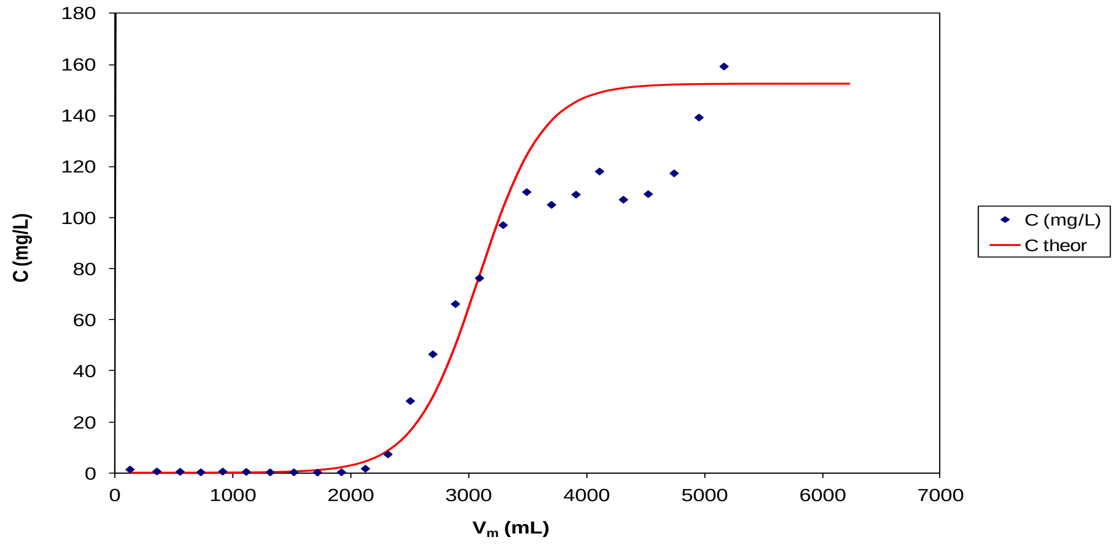



(a)

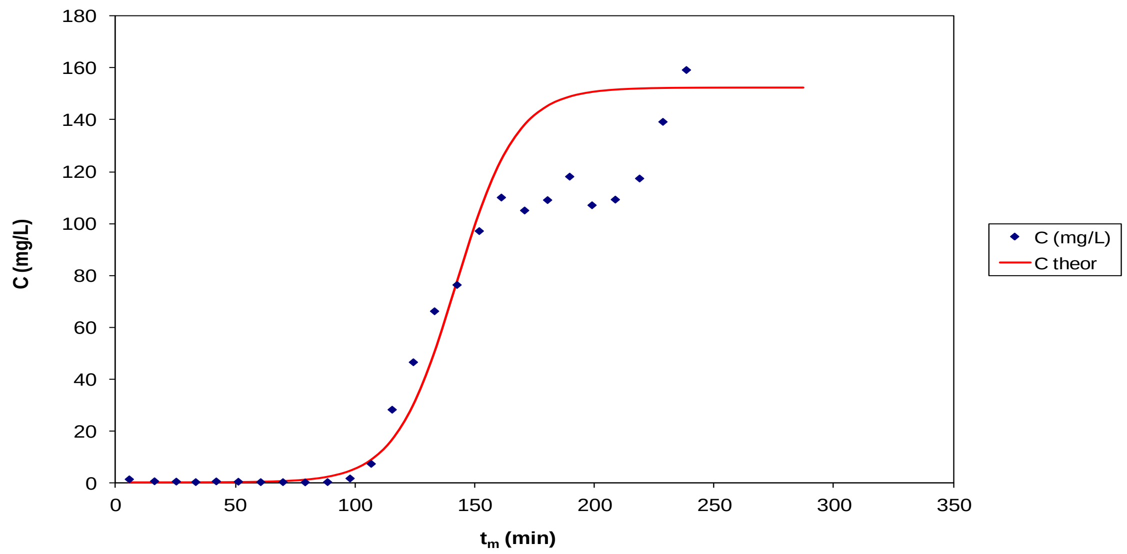



(b)

Fig. 4: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

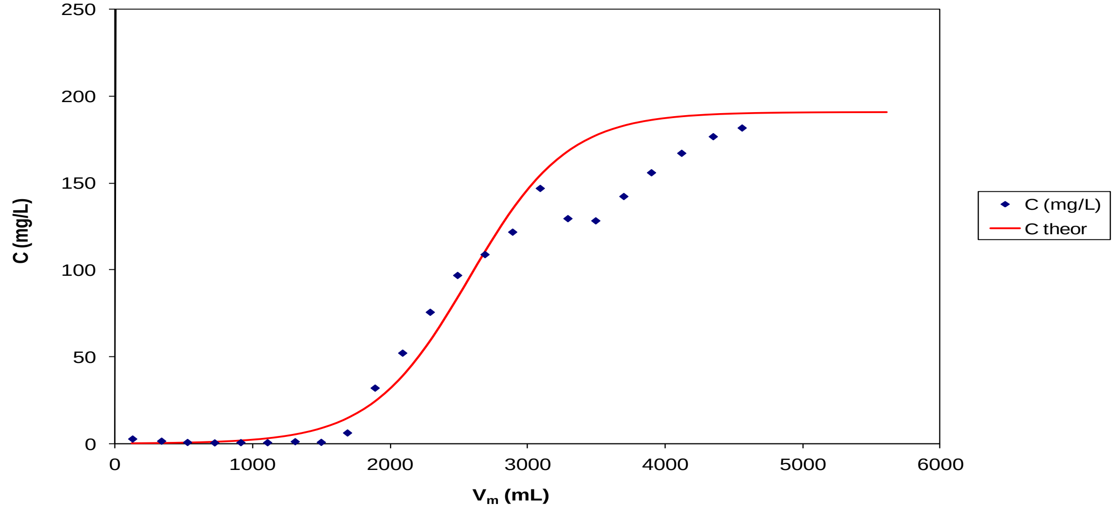



(a)

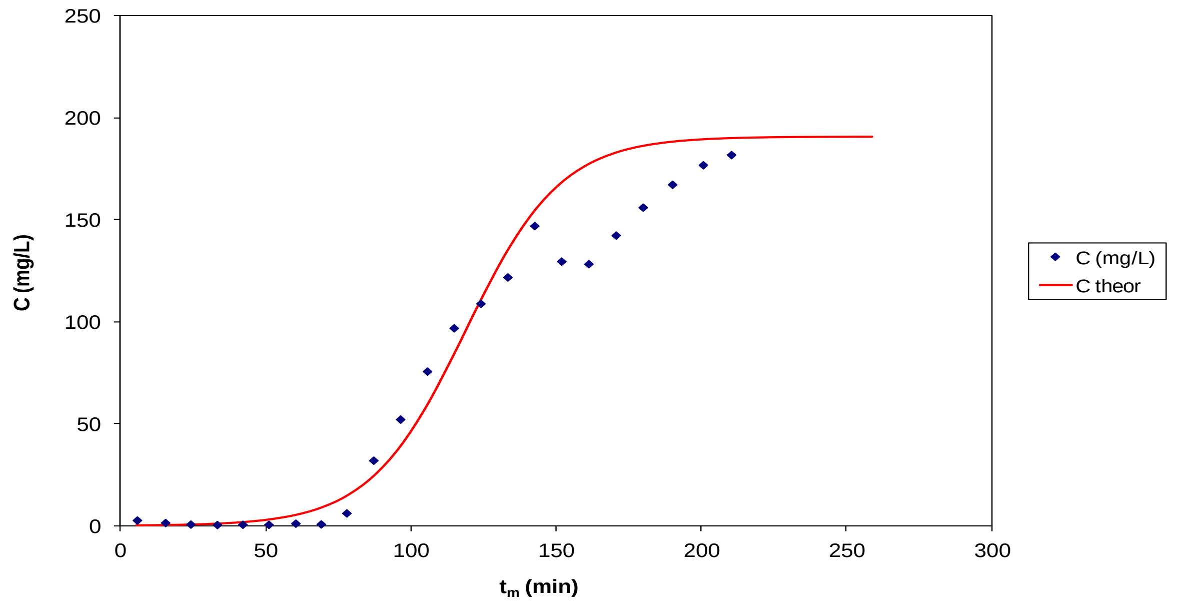



(b)

Fig. 5: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

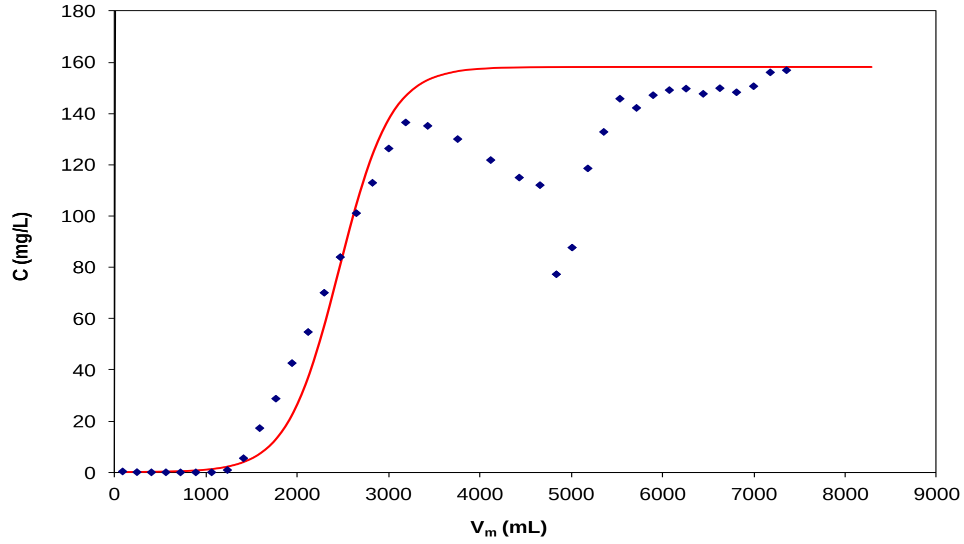



(a)

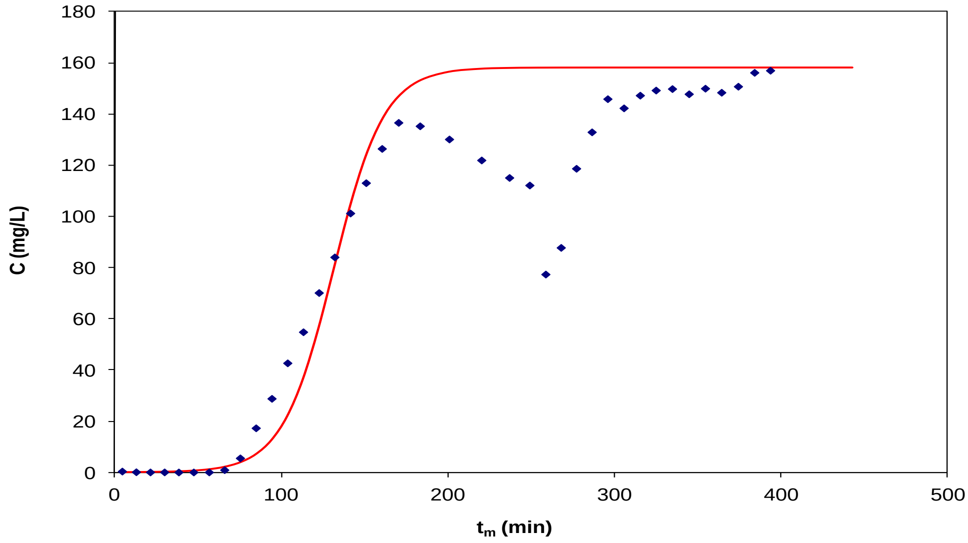



(b)

Fig. 6: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

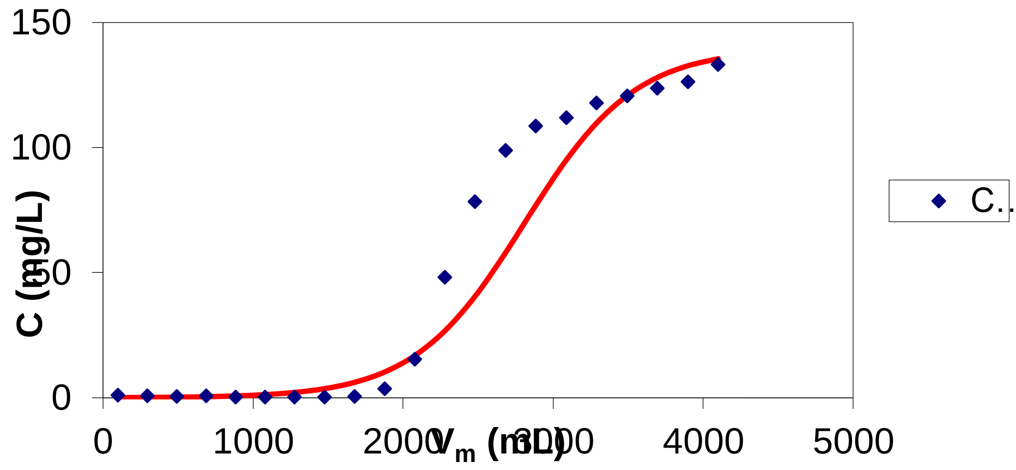



(a)

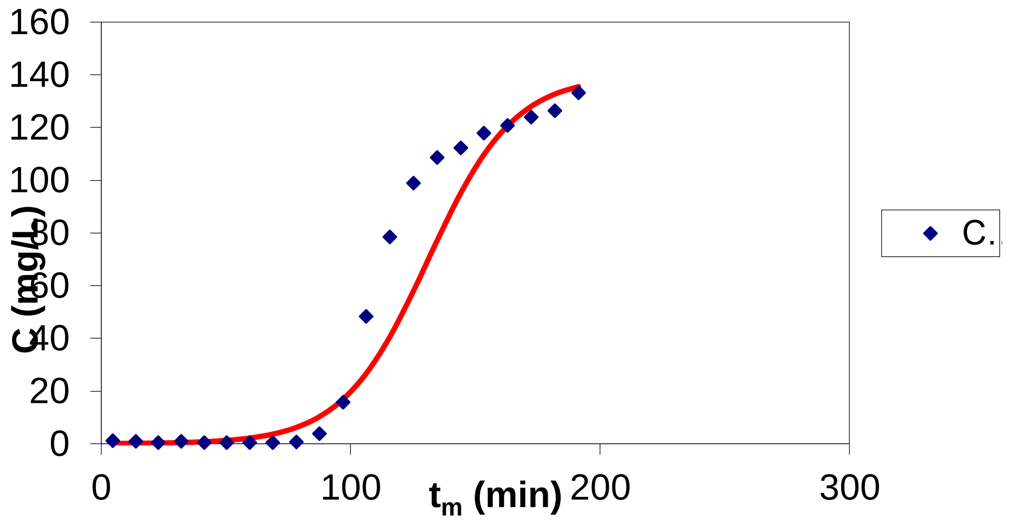



(b)

Fig. 7: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

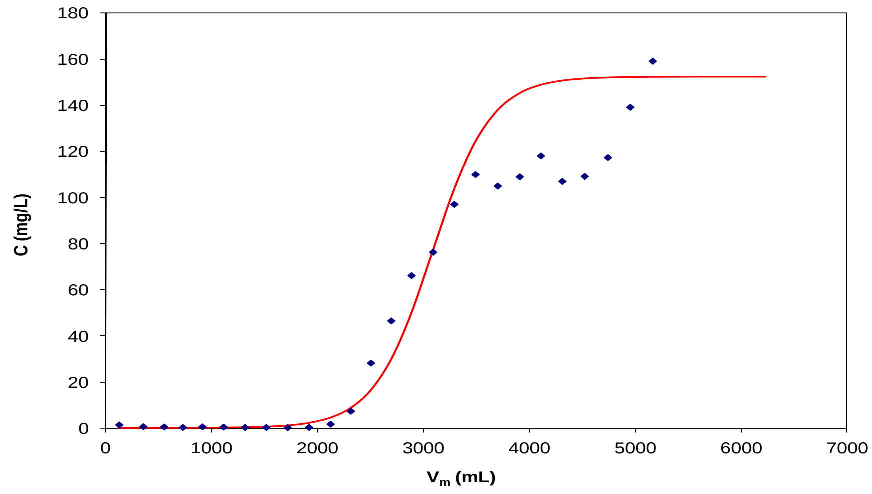



(a)

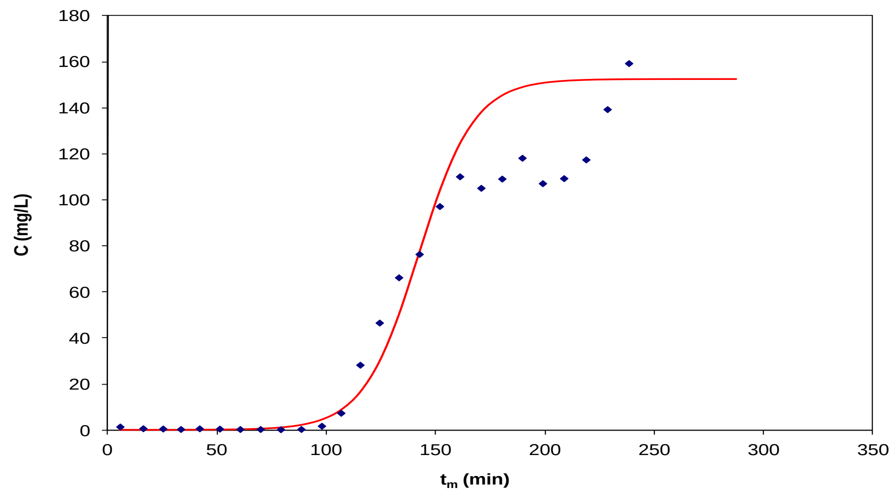



(b)

Fig. 8: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

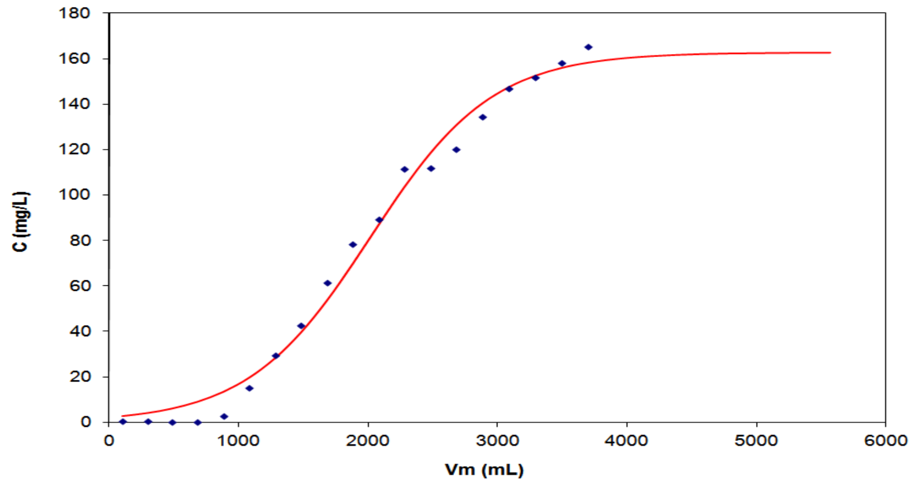



(a)

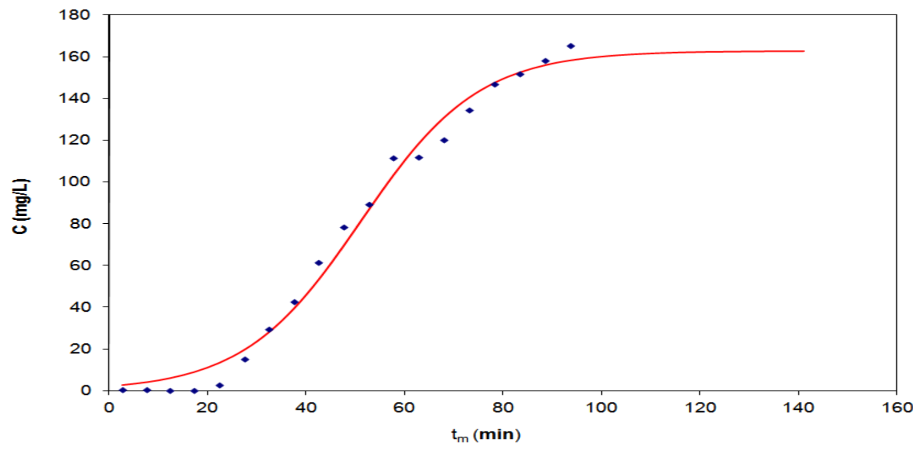



(b)

Fig. 9: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

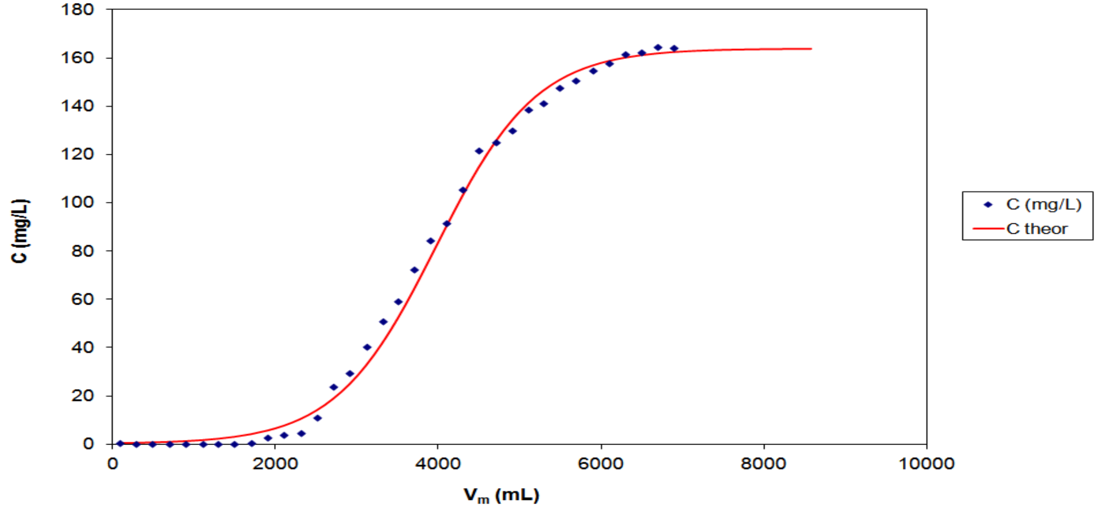



(a)

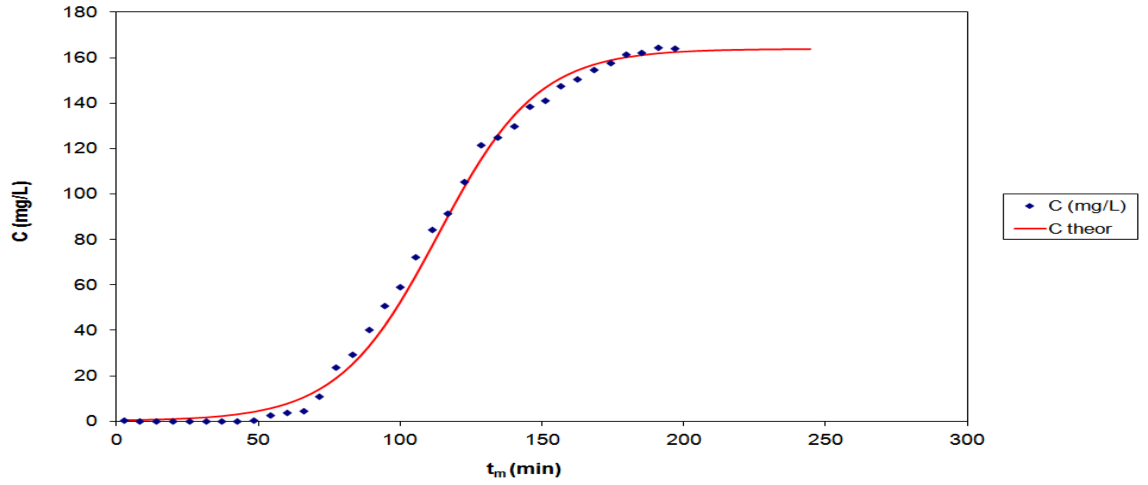



(b)

Fig. 10: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=40 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

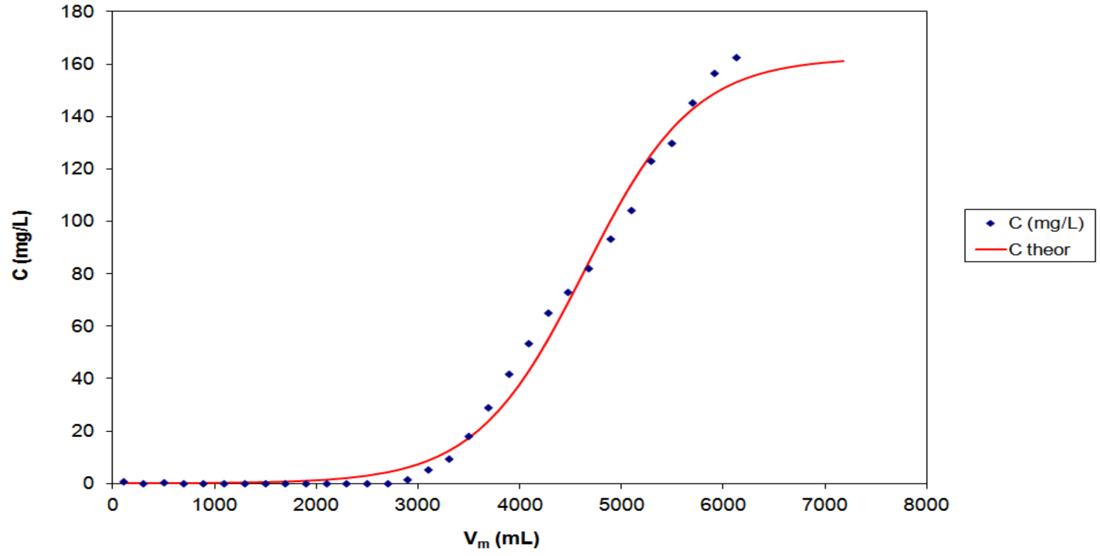



(a)

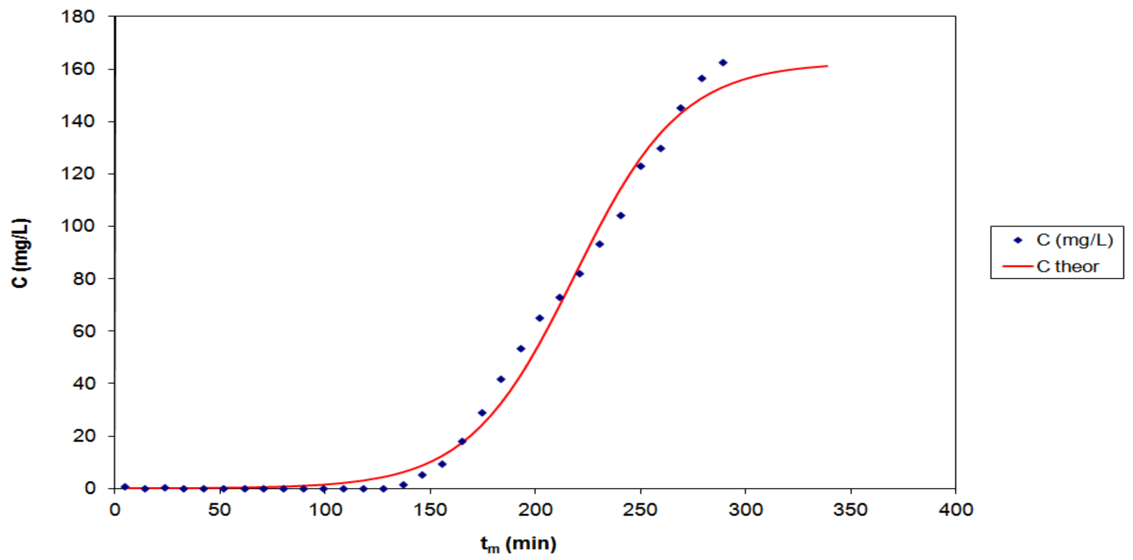



(b)

Fig. 11: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=25cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=40 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

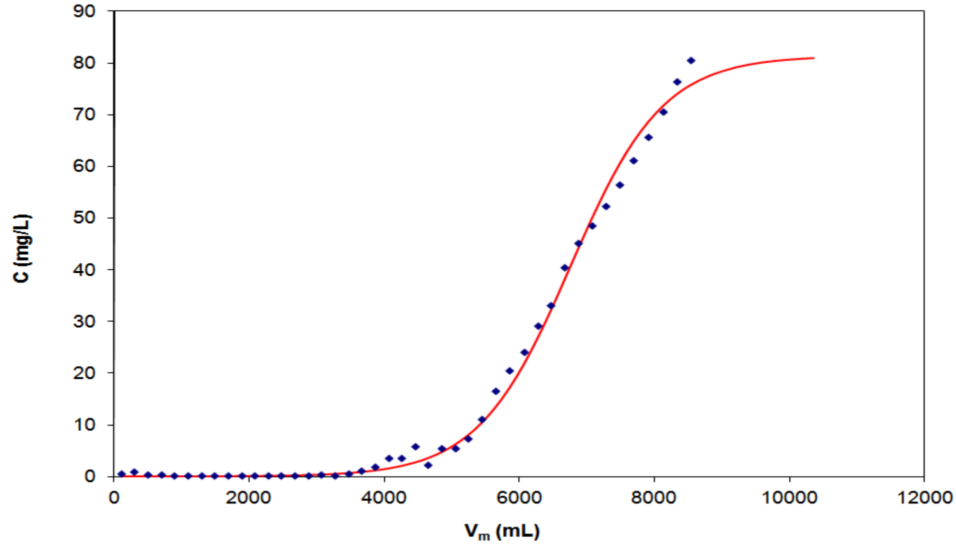



(a)

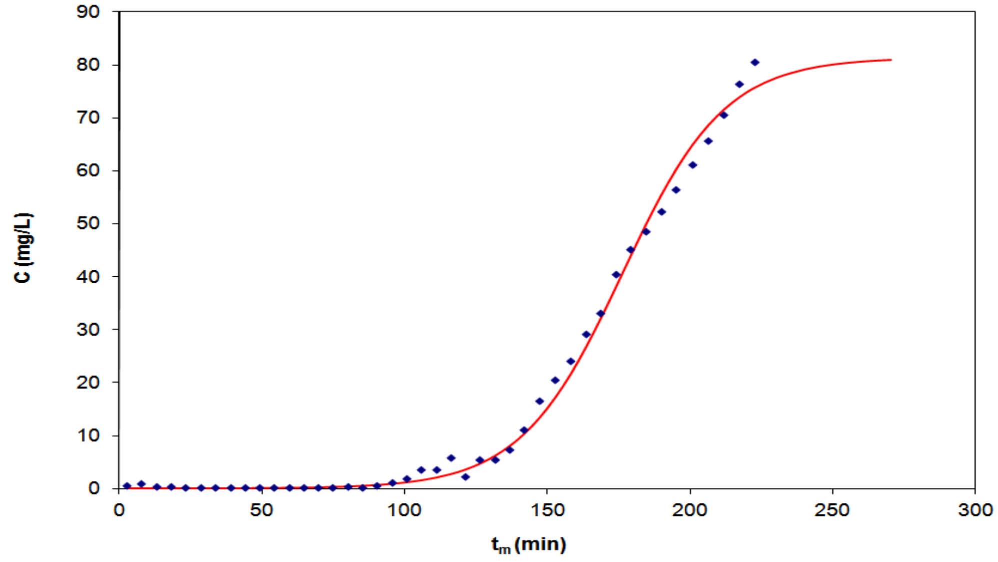



(b)

Fig. 12: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=25cm, $C_i$=160 mg L$^{-1}$, $Q$=20 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).




(a)



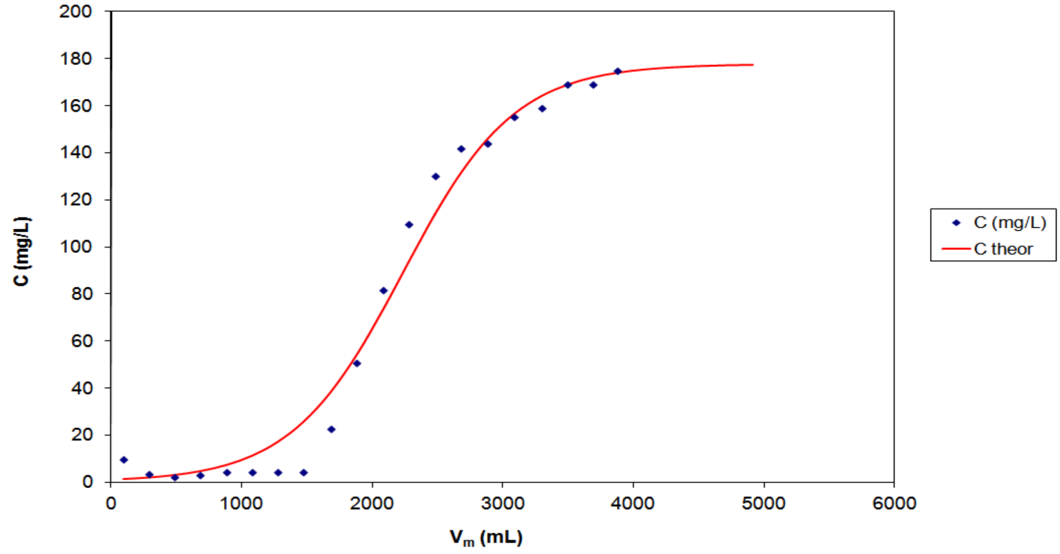

(b)

Fig. 13: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=25cm, $C_i$=80 mg $L^{-1}$, $Q$=40 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

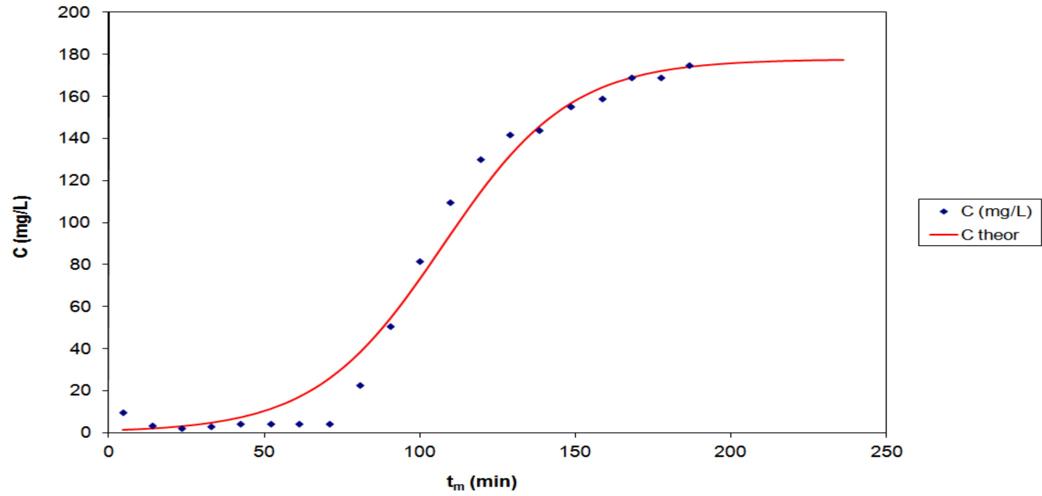
The values of parameters *A* and *r* according to the Bohart and Adams model [28] was estimated by LRA from the column effluent data for all the cases. The expressions used to calculate the parameter *K* and *N* values after having performed LRA are $K=r/C_i$ and $N=u\cdot lnA/(x\cdot K)= C_i\cdot u\cdot lnA/(x\cdot r)$. The effluent dye solution volume *V* (in L) is $V=Q\cdot t$, where *Q* is the dye solution flow rate. The theoretical estimations, according to the Bohart and Adams model [28], sufficiently simulate the experimental data in all the examples given in Figs. 9-11. The *N* and *K* values are presented in following Tables.

Table 2: Fixed Bed Column Systems for spruce

| **Ci** | **Q (mL/min)** | **x (cm)** | **m (g)** | **N** | **K** | **R** | **qo (mg/g)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 160 | 20 | 15 | 12 | 6683 | 0.000318 | -0.9506 | 40.99 |
| 160 | 20 | 15 | 12 | 7400 | 0.000100 | -0.9367 | 45.38 |
| 160 | 20 | 15 | 13 | 6507 | 0.000356 | -0.9992 | 36.84 |
| 160 | 20 | 15 | 13 | 6387 | 0.000518 | -0.9539 | 36.16 |
| 160 | 20 | 15 | 13 | 6387 | 0.000518 | -0.9539 | 36.16 |
| 160 | 20 | 15 | 15 | 5329 | 0.000416 | -0.9153 | 26.14 |
| 160 | 20 | 15 | 19 | 5274 | 0.000415 | -0.9457 | 20.16 |
| 160 | 20 | 15 | 19 | 5274 | 0.000415 | -0.9457 | 20.16 |
| 160 | 20 | 15 | 20 | 9248 | 0.000110 | -0.9530 | 19.19 |
| 160 | 20 | 15 | 20 | 8738 | 0.000216 | -0.9765 | 32.15 |
| 160 | 40 | 15 | 20 | 4459 | 0.000515 | -0.9903 | 16.41 |
| 160 | 40 | 25 | 34 | 5320 | 0.000347 | -0.9892 | 19.19 |
| 160 | 20 | 25 | 34 | 6154 | 0.000243 | -0.9870 | 22.20 |
| 80 | 40 | 25 | 34 | 4480 | 0.000689 | -0.9911 | 16.16 |

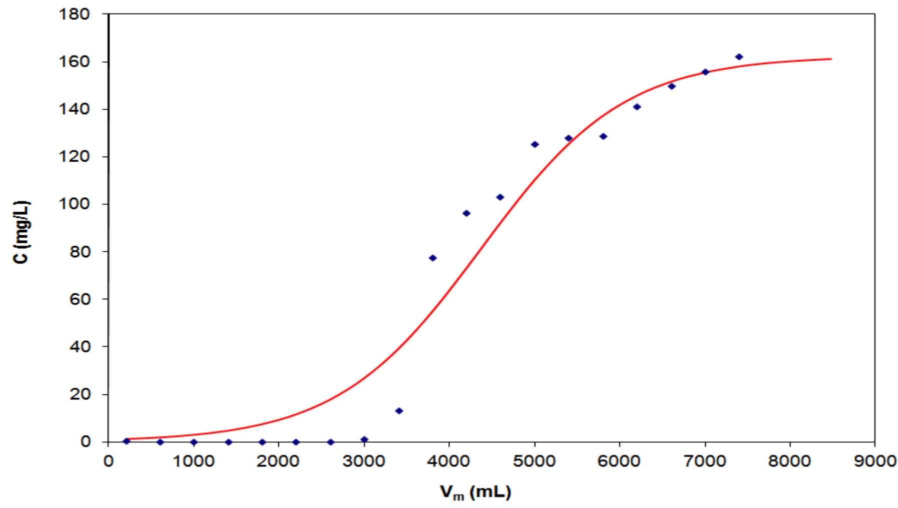



(a)

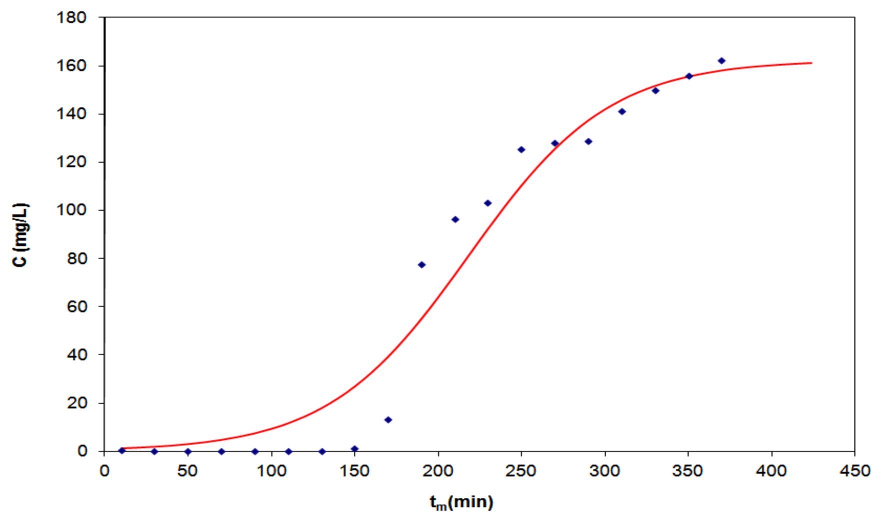



(b)

Fig. 14: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg L$^{-1}$, $Q$=20 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by autohydrolysis at 240 $^o$C for 0 min.

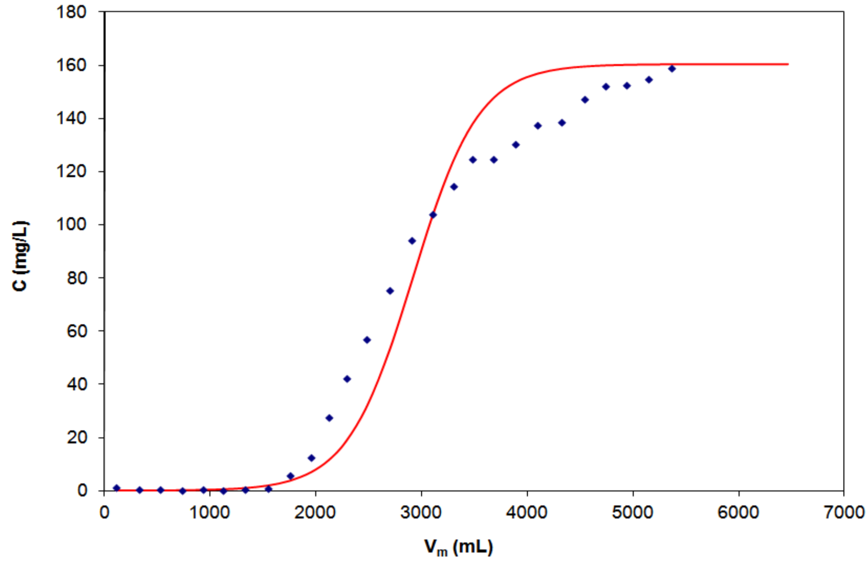



(a)

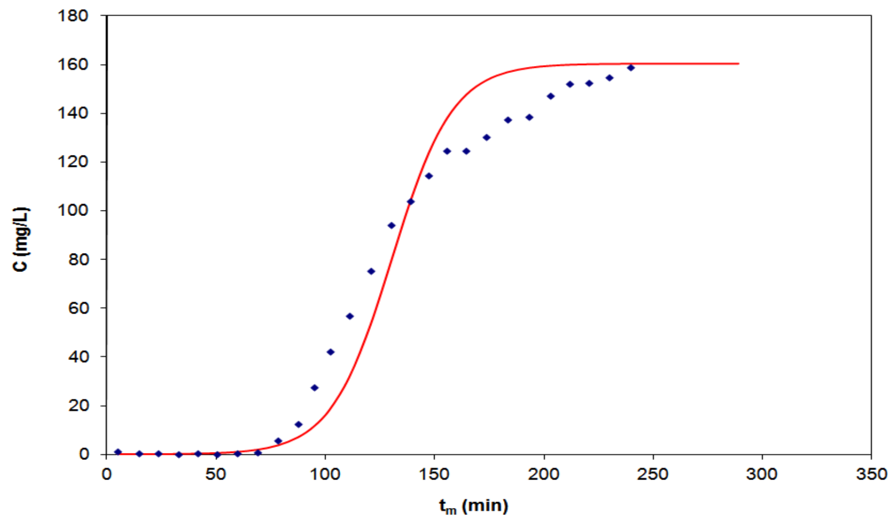



(b)

Fig. 15: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by autohydrolysis at 240 $^oC$ for 30 min.

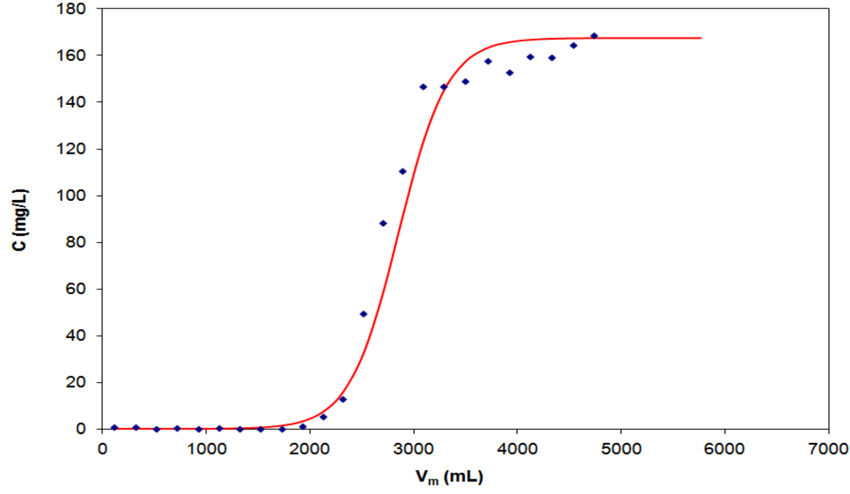



(a)

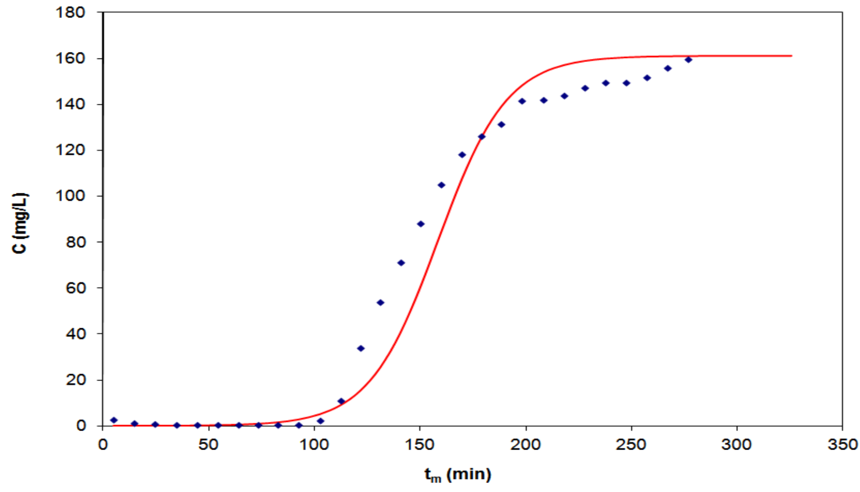



(b)

Fig. 16: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by autohydrolysis at 240 °C for 30 min (repeatability).

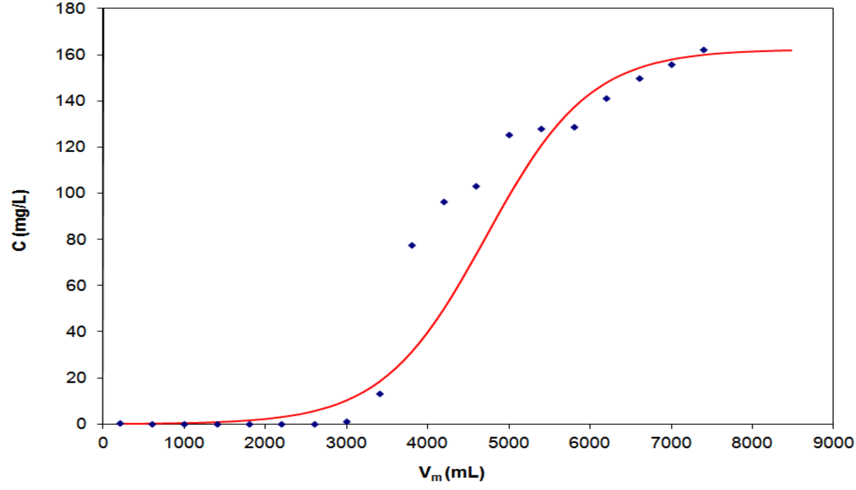



(a)

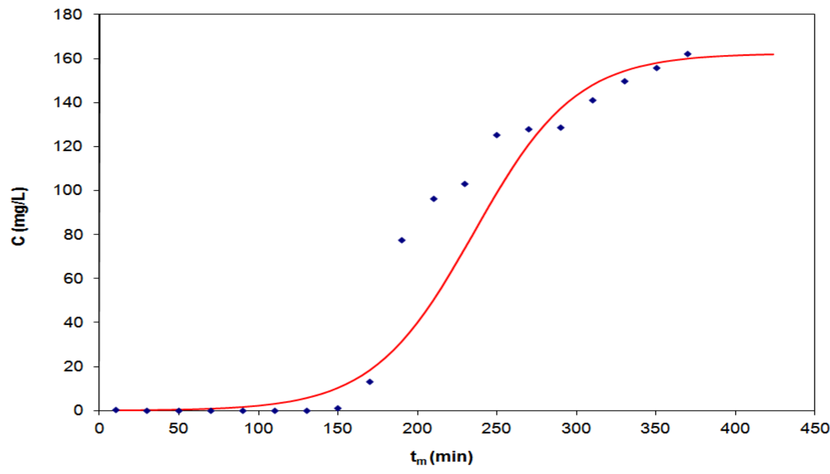



(b)

Fig. 17: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by autohydrolysis at 160 $^oC$ for 30 min (repeatability).

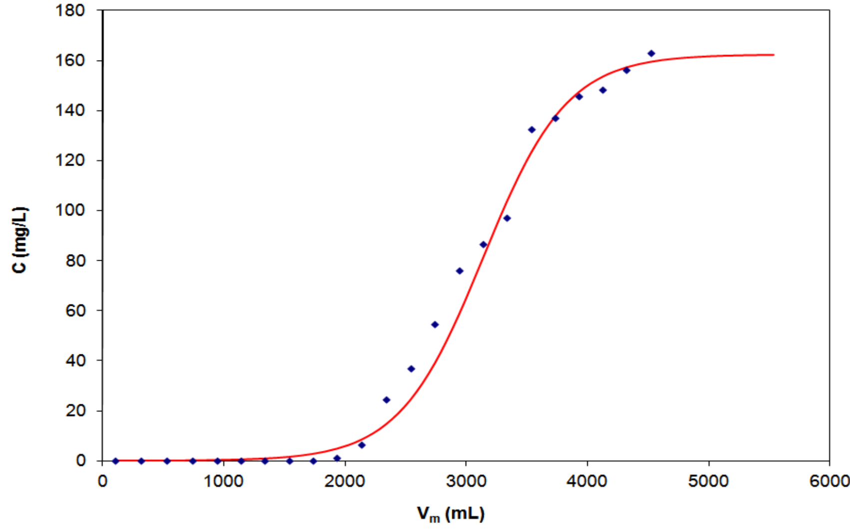



(a)

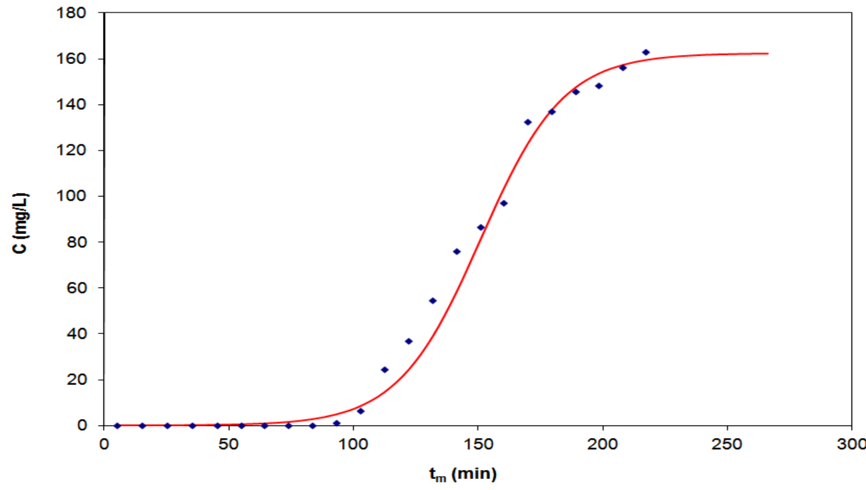



(b)

Fig. 18: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by autohydrolysis at 160 °C for 50 min.




(a)

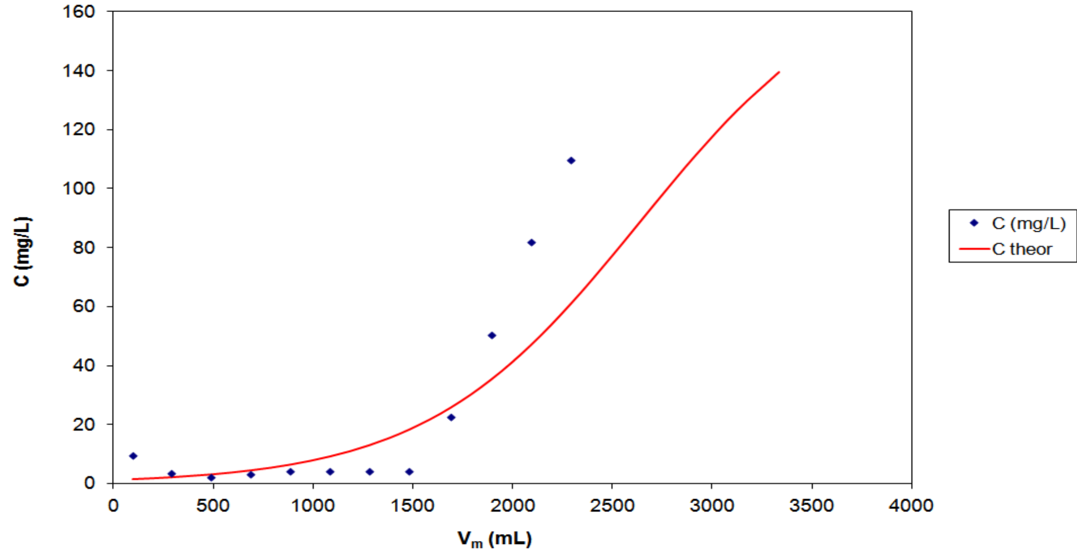



(b)

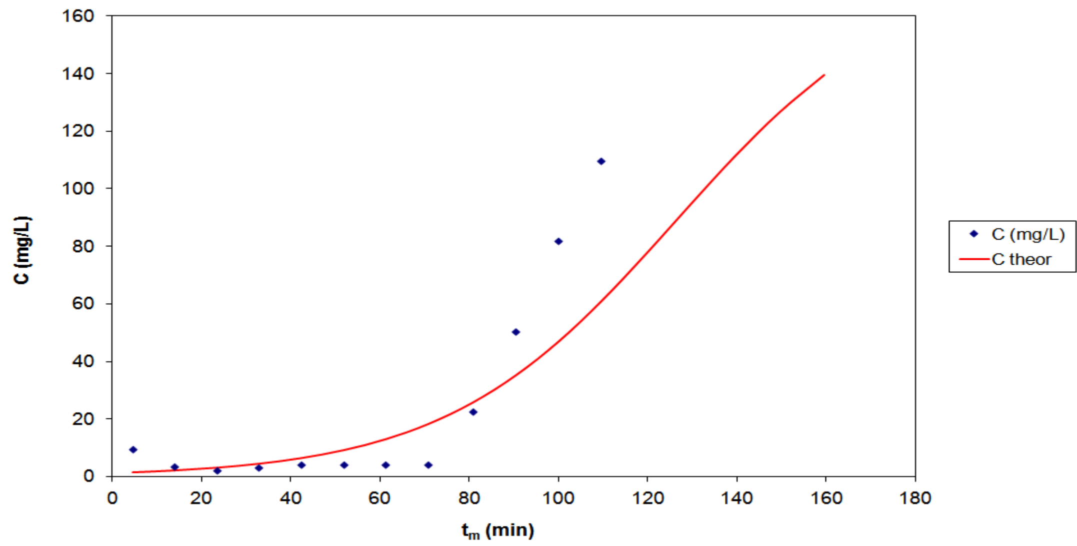
Fig. 19: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg L$^{-1}$, $Q$=20 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by autohydrolysis at 180 $^{o}$C for 10 min.

Table 3: Fixed Bed Column Systems for spruce modified by autohydrolysis (x=15cm)

| **T (ºC)** | **t (min)** | **Ci** | **Q (mL/min)** | **m (g)** | **N** | **K** | **R** | **qo (mg/g)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 160 | 0 | 160 | 20 | 16.5 | 9643 | 0.000146 | -0.9313 | 43.01 |
| 160 | 0 | 160 | 20 | 16.5 | 6492 | 0.000541 | -0.9651 | 28.96 |
| 160 | 20 | 160 | 20 | 16.5 | 6362 | 0.000449 | -0.9573 | 28.38 |
| 160 | 30 | 160 | 20 | 16.5 | 7176 | 0.000381 | -0.9325 | 32.01 |
| 160 | 40 | 160 | 20 | 16.5 | 6092 | 0.000596 | -0.9779 | 27.17 |
| 160 | 50 | 160 | 20 | 16.5 | 10412 | 0.000193 | -0.8966 | 46.44 |
| 180 | 10 | 160 | 20 | 16.5 | 6926 | 0.000371 | -0.9740 | 30.89 |
| 240 | 30 | 160 | 20 | 13.81 | 7355 | 0.000229 | -0.9551 | 41.06 |
| 240 | 50 | 160 | 20 | 14.16 | 5389 | 0.000275 | -0.9813 | 28.38 |

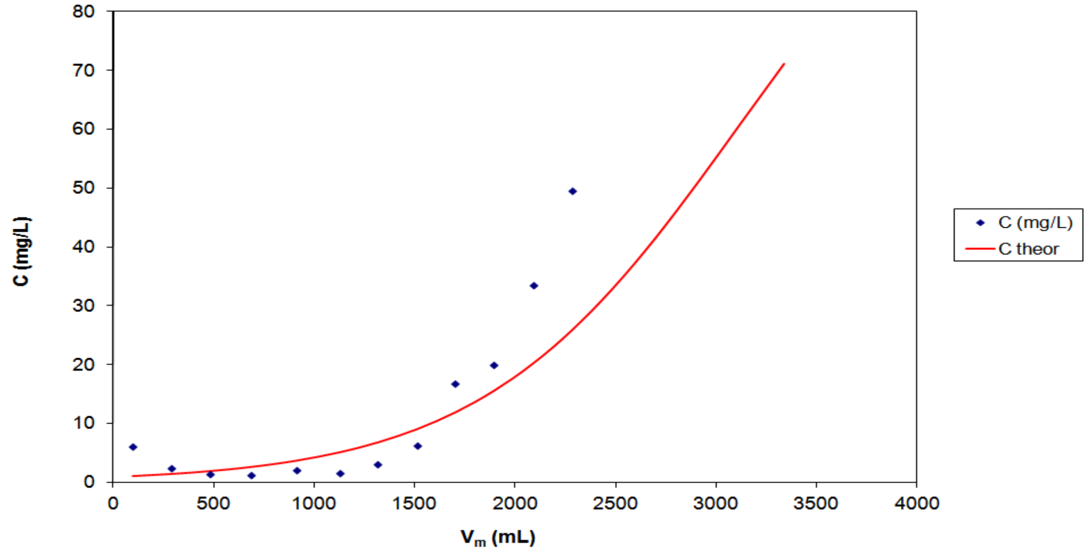



(a)

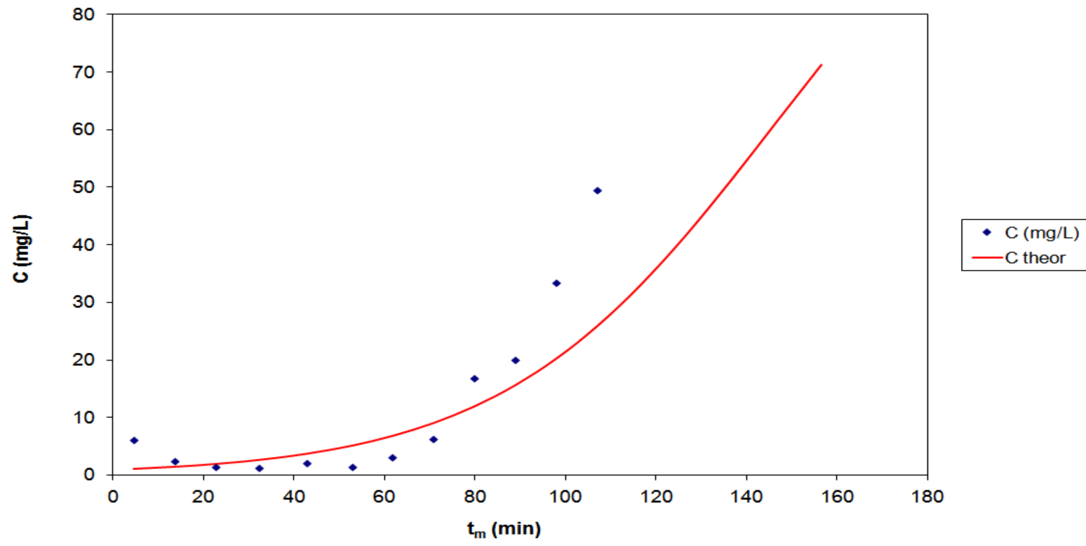



(b)

Fig. 20: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on pine; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).




(a)

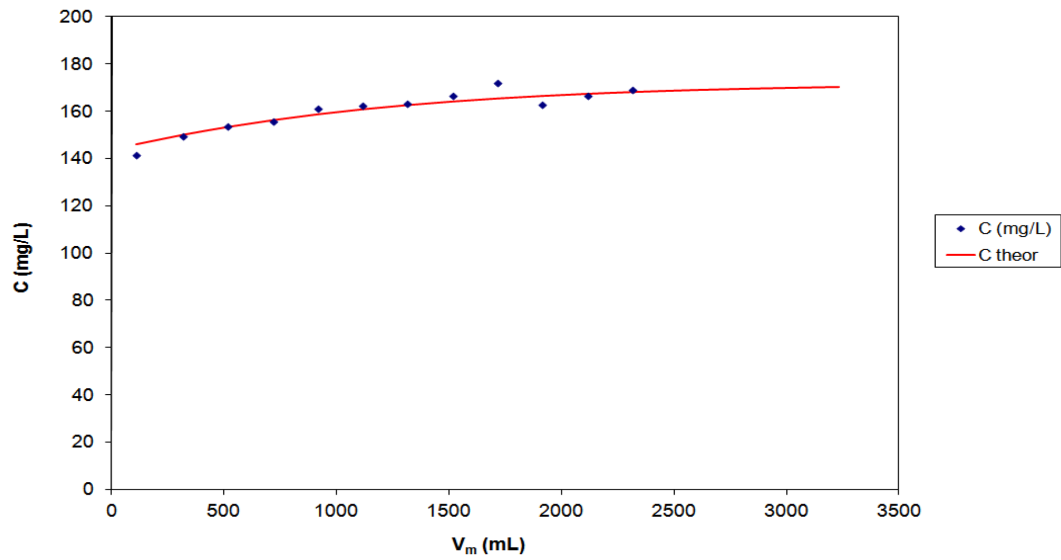



(b)

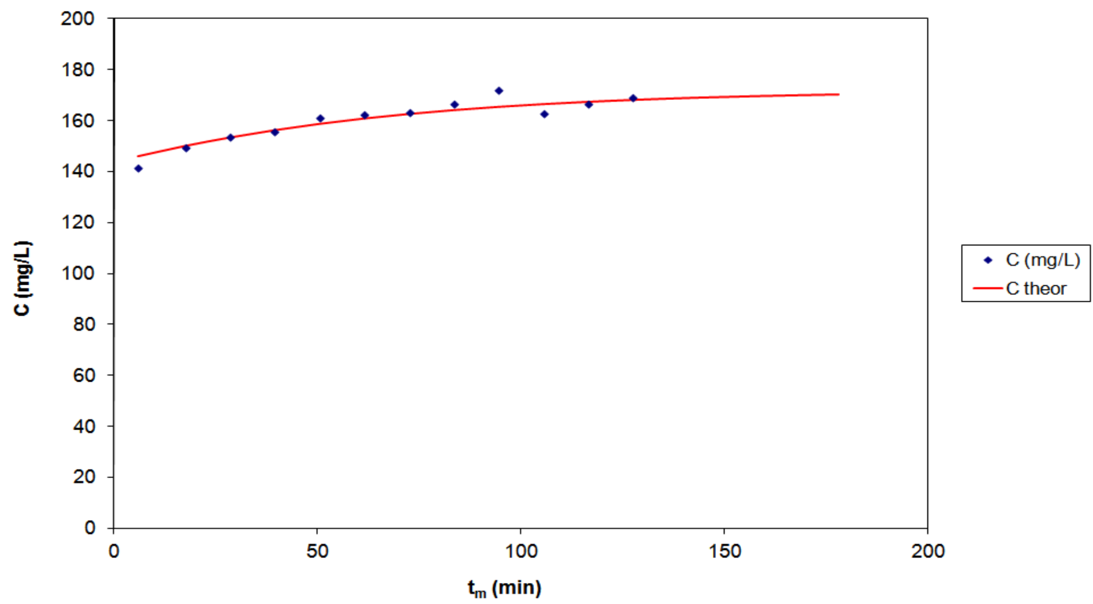
Fig. 21: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on pine; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=25cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

Table 5: Fixed Bed Column Systems for pine (x=15cm)

| T (oC) | t (min) | Ci | Q (mL/min) | m (g) | N | K | R | qo (mg/g) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 240 | 50 | 178 | 21 | 14.16 | 6374 | 0.000220 | -0.7944 | 25.87 |
| | | 178 | 21 | 14.16 | 6374 | 0.000220 | -0.7944 | 25.87 |

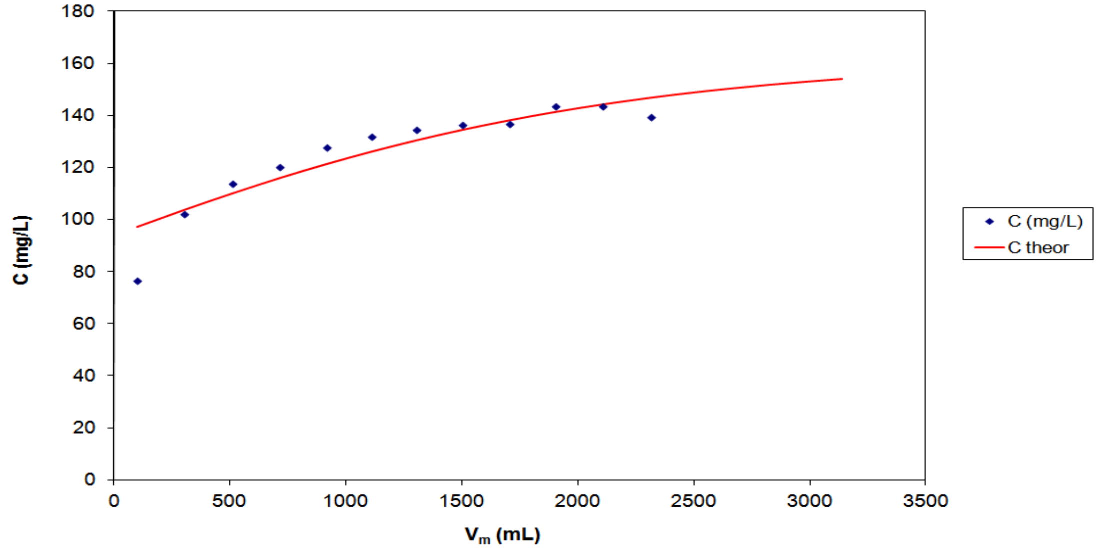



(a)

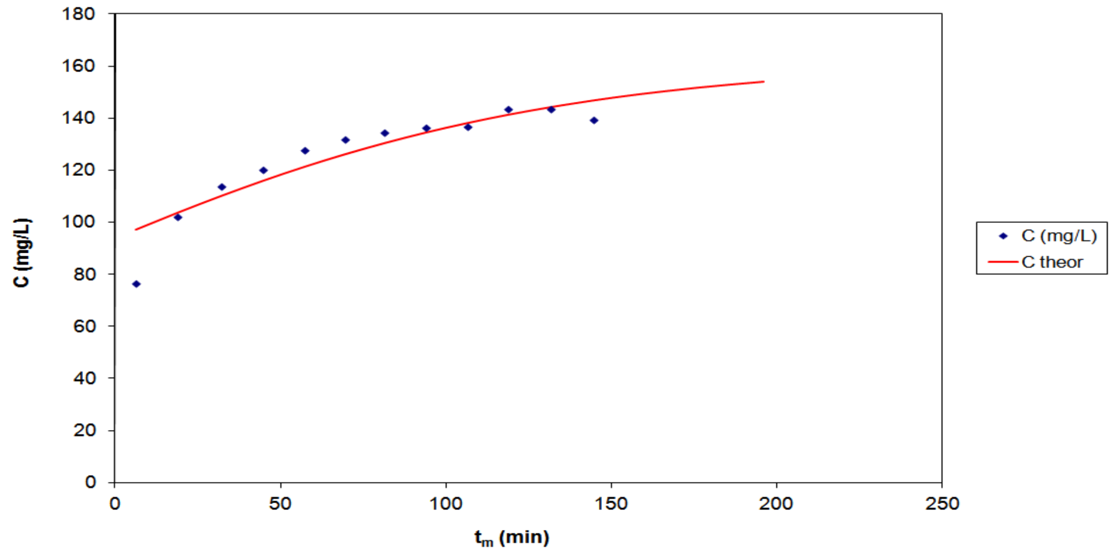



(b)

Fig. 22: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on wheat straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

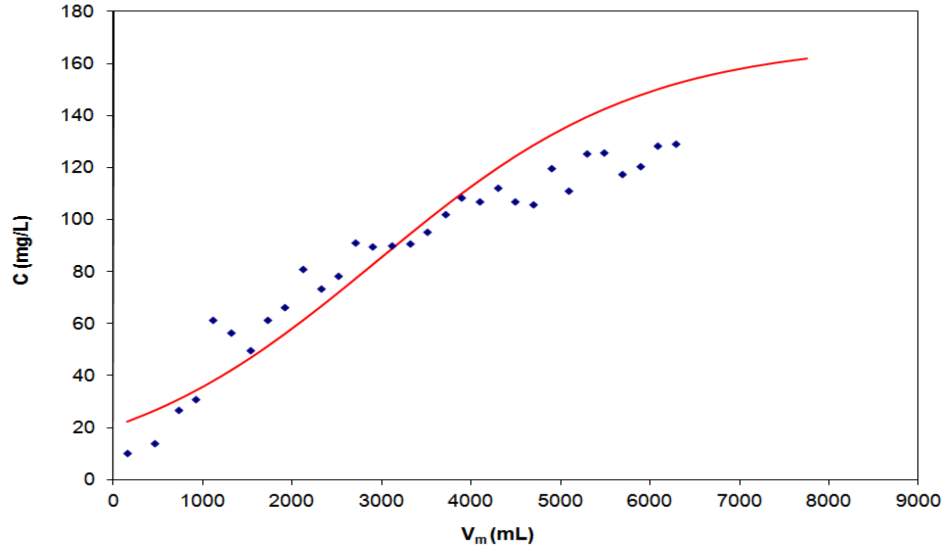



(a)

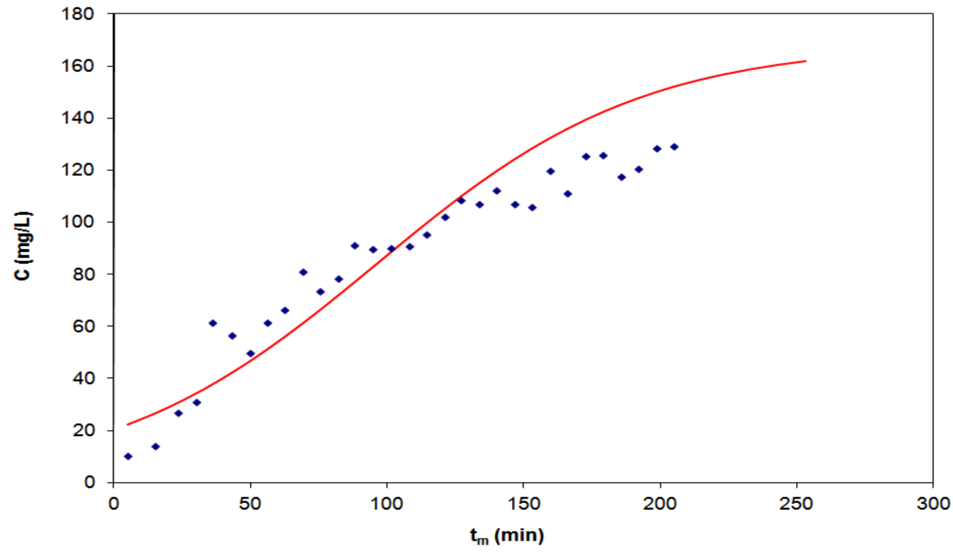



(b)

Fig. 23: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on wheat straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

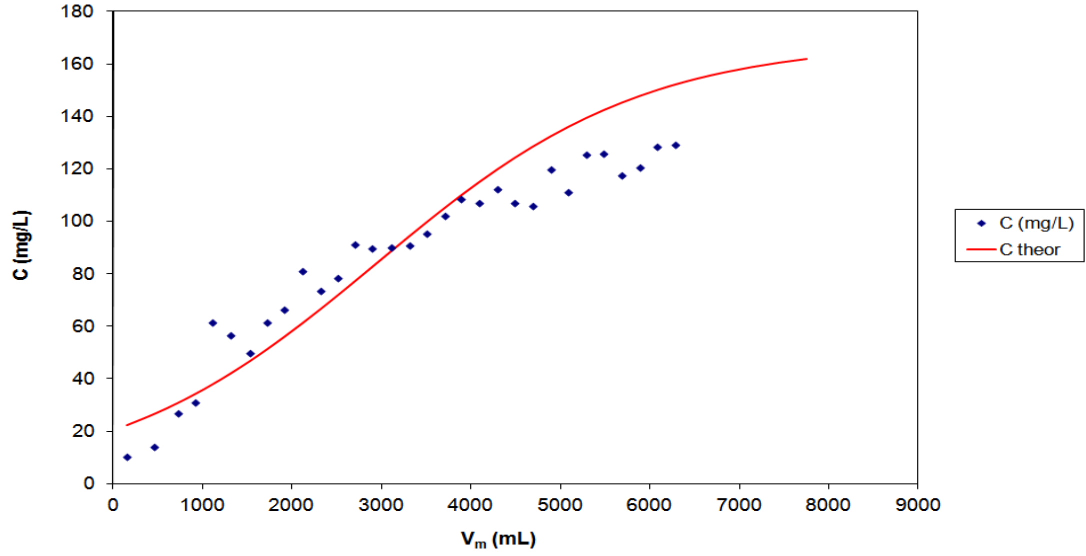



(a)

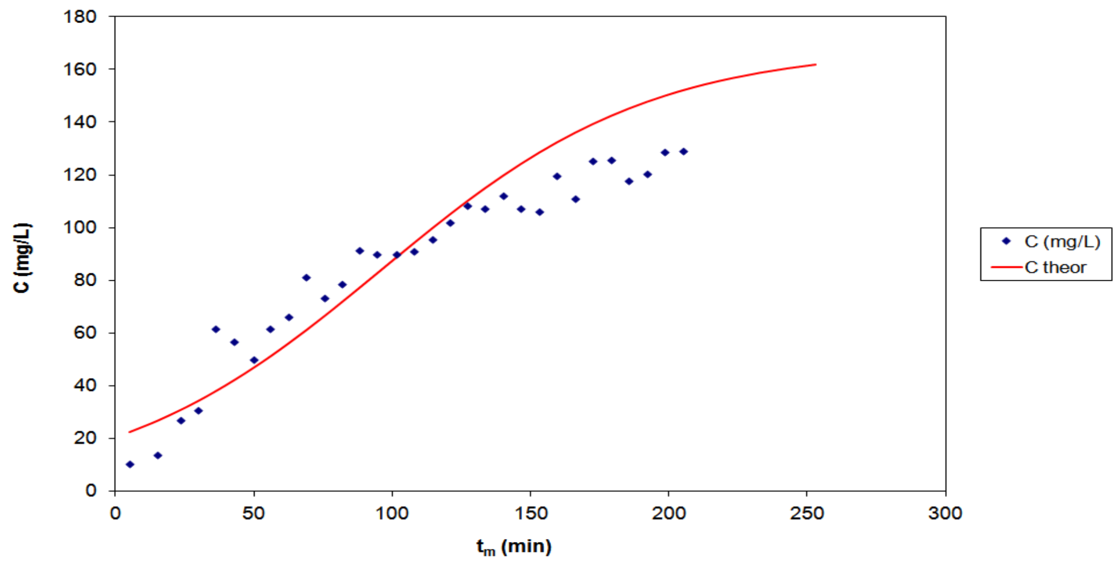



(b)

Fig. 24: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on wheat straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=25cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

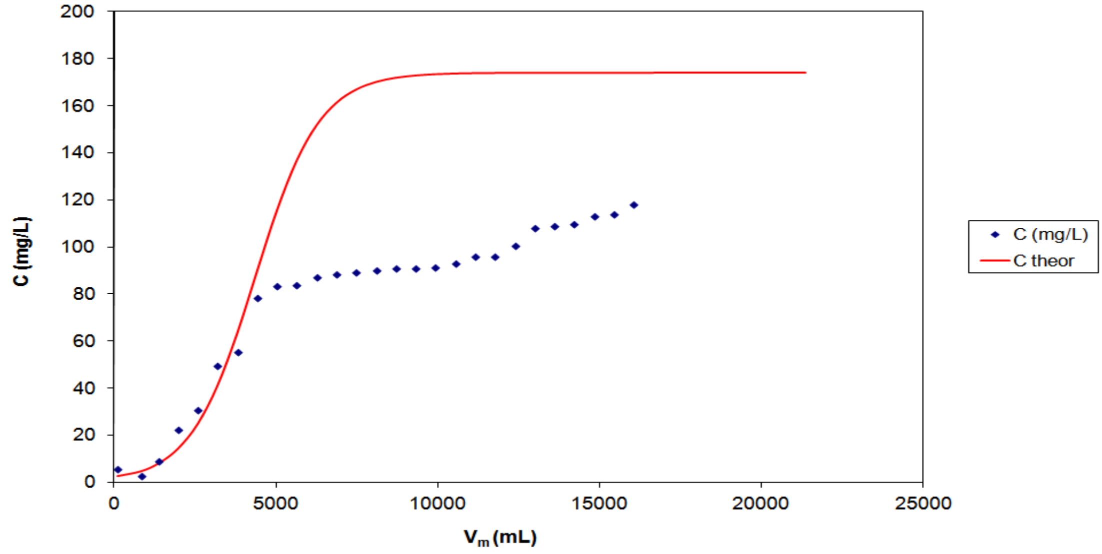



(a)

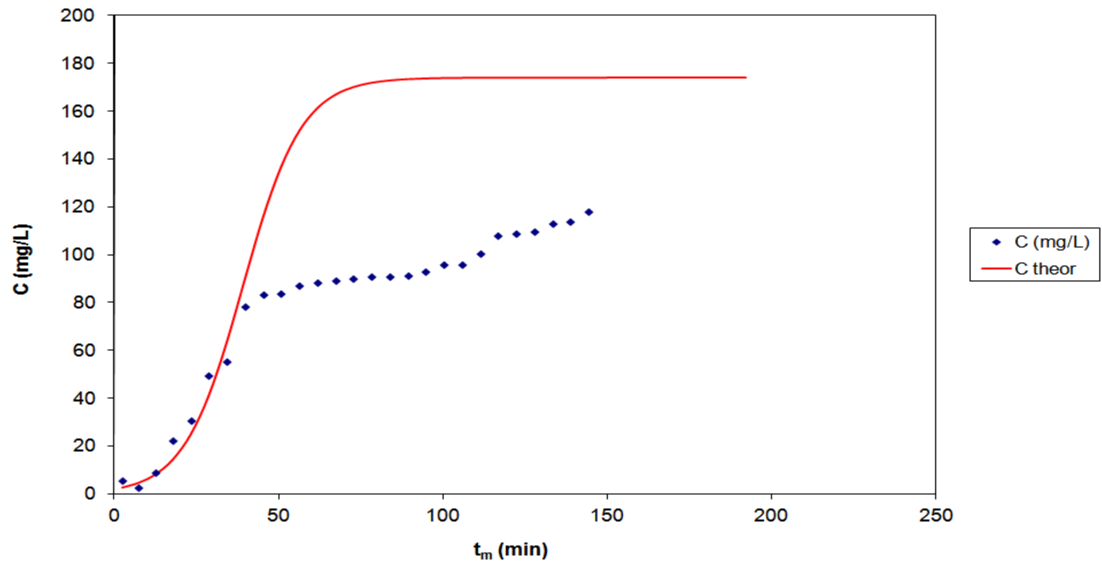



(b)

Fig. 25: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on wheat straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=25cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=40 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).




(a)

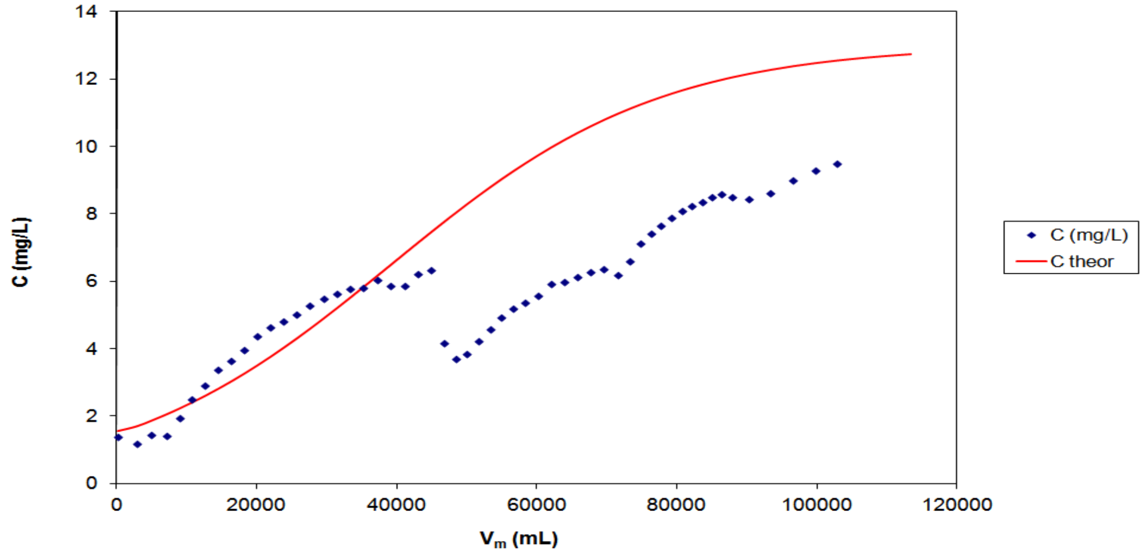



(b)

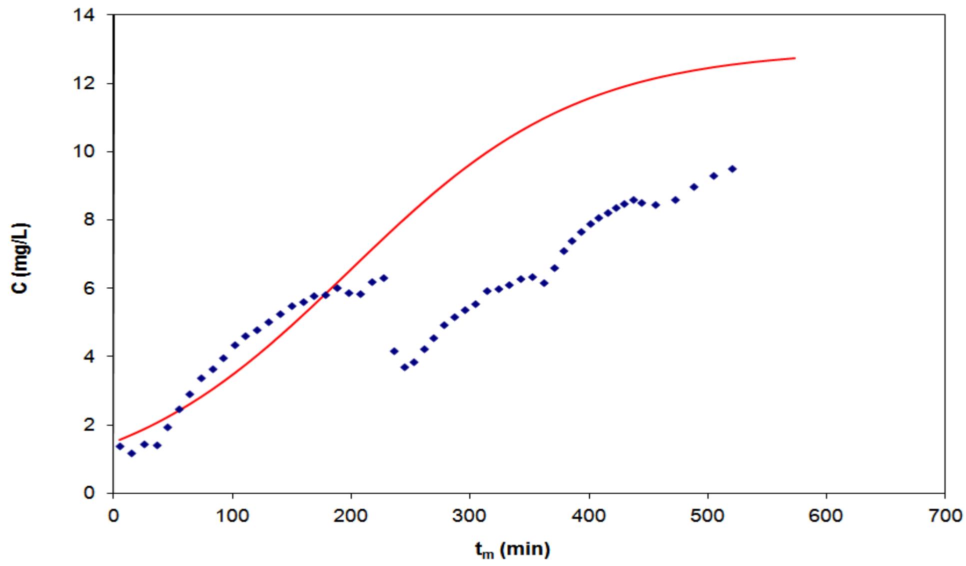
Fig. 26: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on wheat straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=40 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

Table 6: Fixed- bed column systems for wheat straw

| **Ci** | **Q (mL/min)** | **x (cm)** | **m (g)** | **N** | **K** | **R** | **qo (mg/g)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 160 | 20 | 15 | 4.4 | -3998 | 0.000100 | -0.9396 | 6.43 |
| 160 | 40 | 15 | 14 | -863 | 0.000083 | -0.9245 | 6.21 |
| 160 | 20 | 25 | 22.6 | 4053 | 0.000122 | -0.9214 | 22.42 |
| 160 | 40 | 25 | 22.6 | 4053 | 0.000122 | -0.9214 | 22.42 |

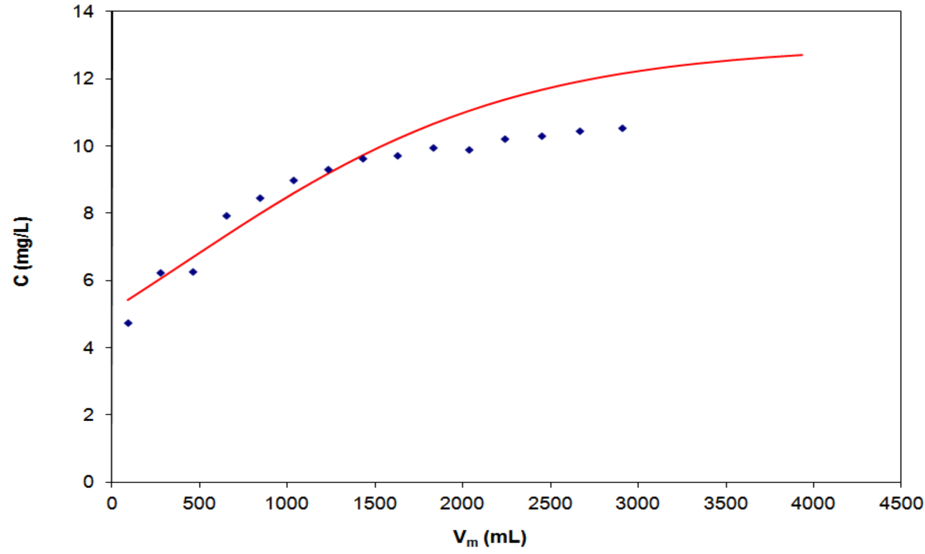



(a)

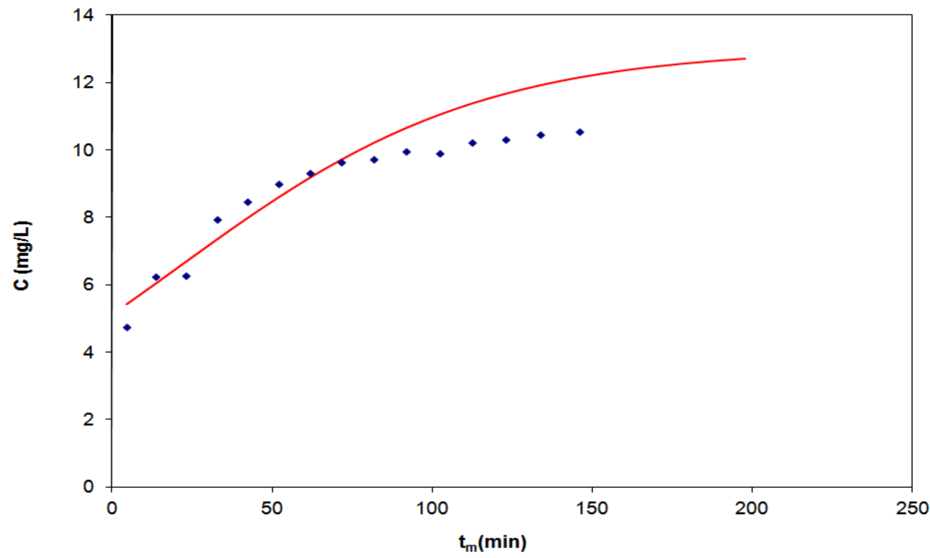



(b)

Fig. 27: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=40 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

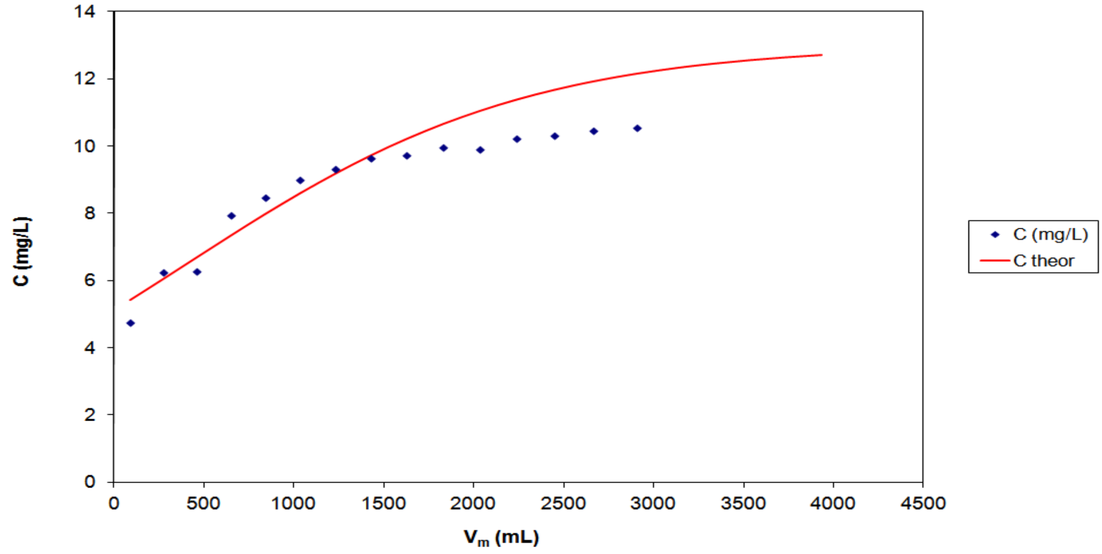



(a)

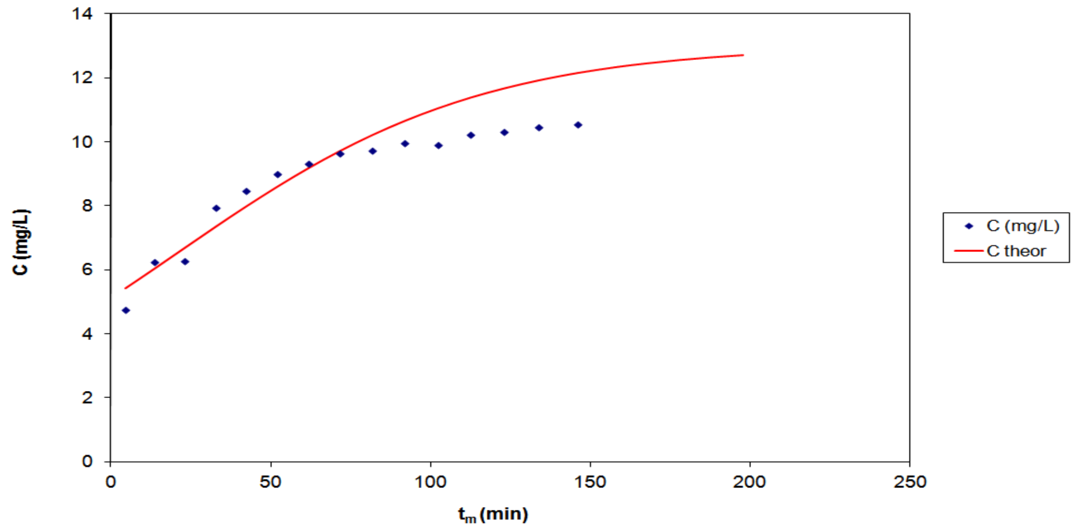



(b)

Fig. 28: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

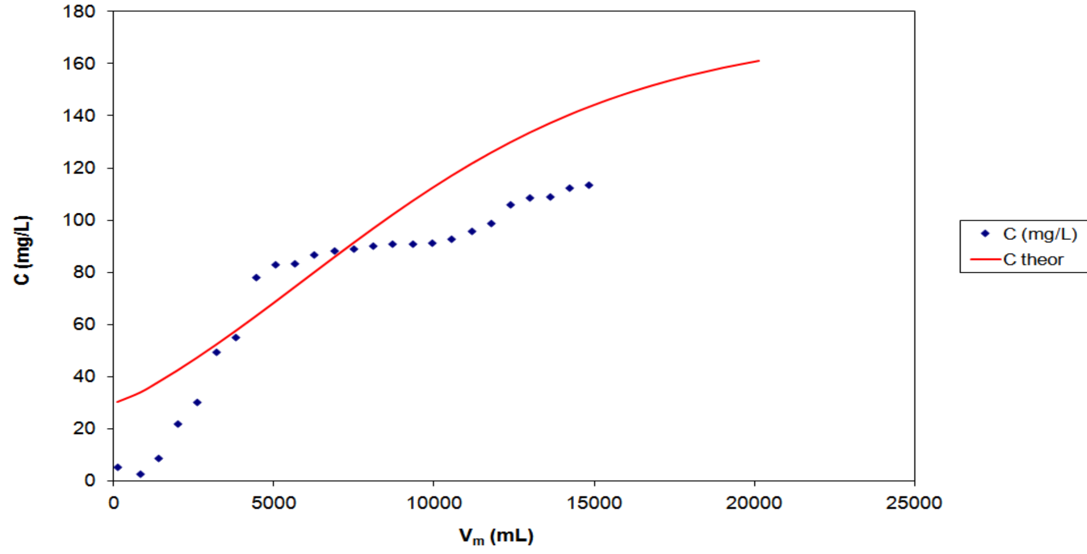



(a)

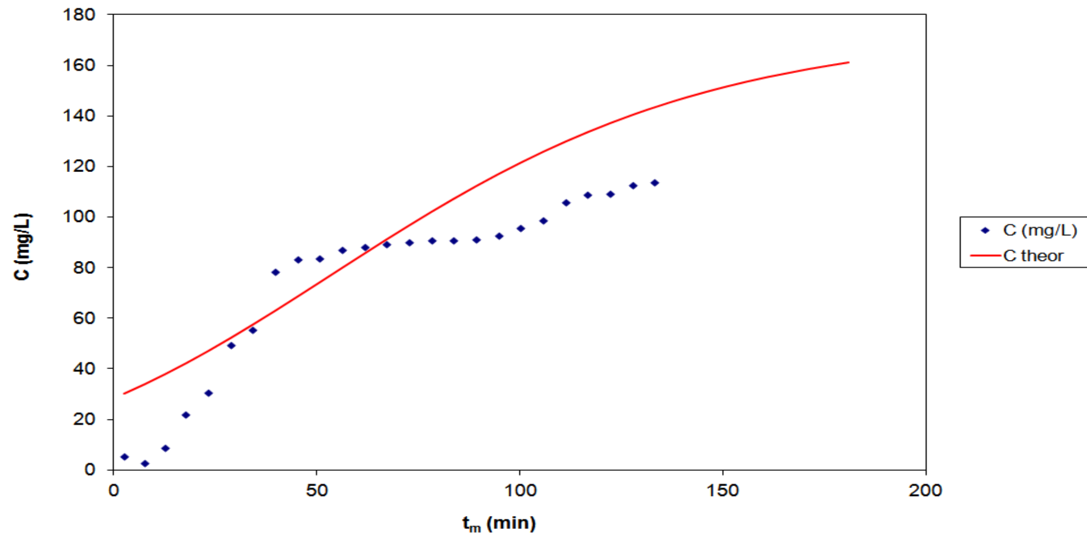



(b)

Fig. 29: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

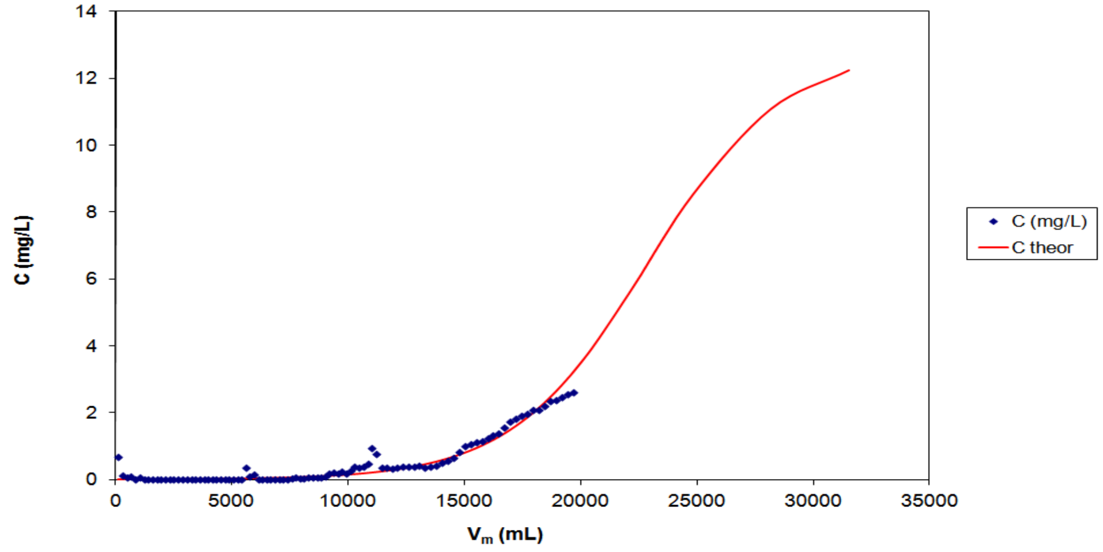



(a)

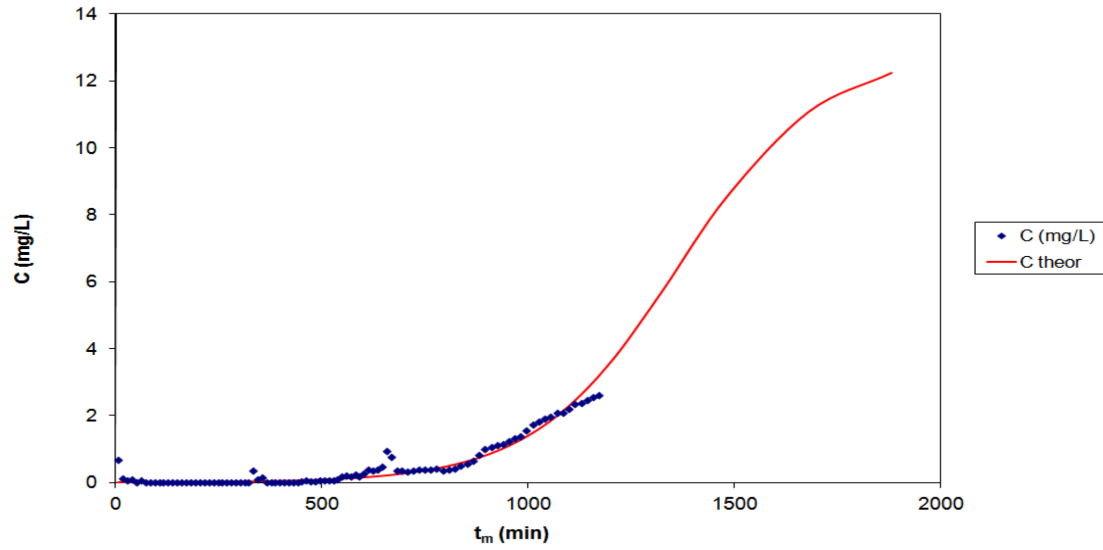



(b)

Fig. 30: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=40 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).




(a)

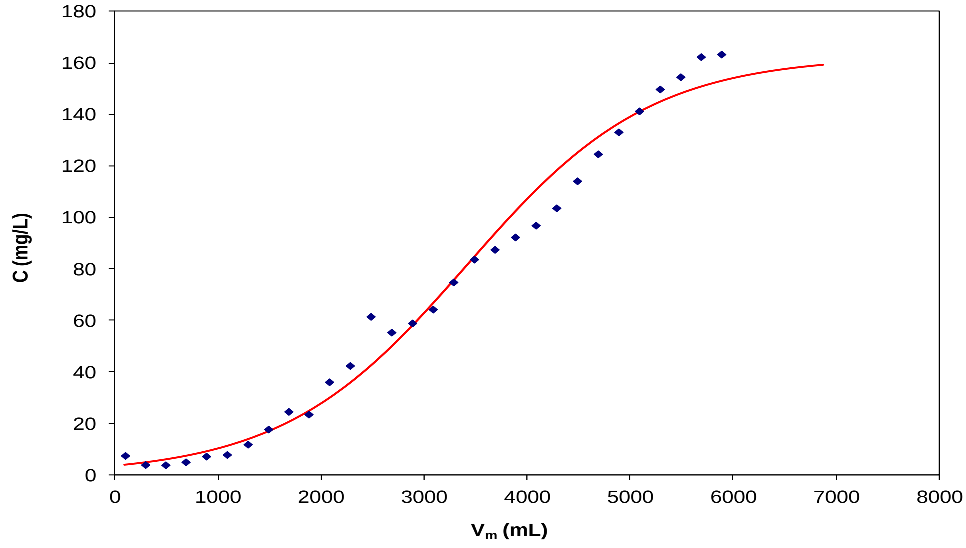



(b)

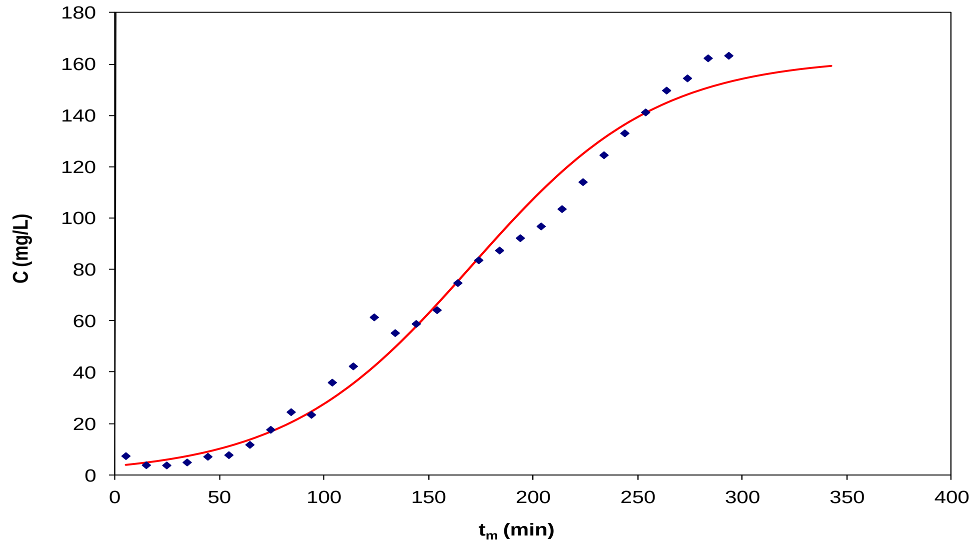
Fig. 31: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=25cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

Table 7: Fixed-bed column systems for barley straw

| **Ci** | **Q (mL/min)** | **x (cm)** | **m (g)** | **N** | **K** | **R** | **qo (mg/g)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 160 | 40 | 15 | 20 | 4221 | 0.000646 | -0.9651 | 32.42 |
| 20 | 20 | 15 | 14 | 786 | 0.000793 | -0.9413 | 6.07 |
| 20 | 20 | 15 | 5 | 72 | 0.001624 | -0.9626 | 2.49 |
| 20 | 20 | 15 | 5 | 72 | 0.001624 | -0.9626 | 2.49 |
| 160 | 40 | 15 | 20 | 2052 | 0.000115 | -0.8606 | 30.80 |
| 20 | 20 | 25 | 21.96 | 2395 | 0.000450 | -0.9698 | 10.90 |
| 160 | 40 | 15 | 22.6 | 6264 | 0.000578 | -0.9620 | 24.50 |

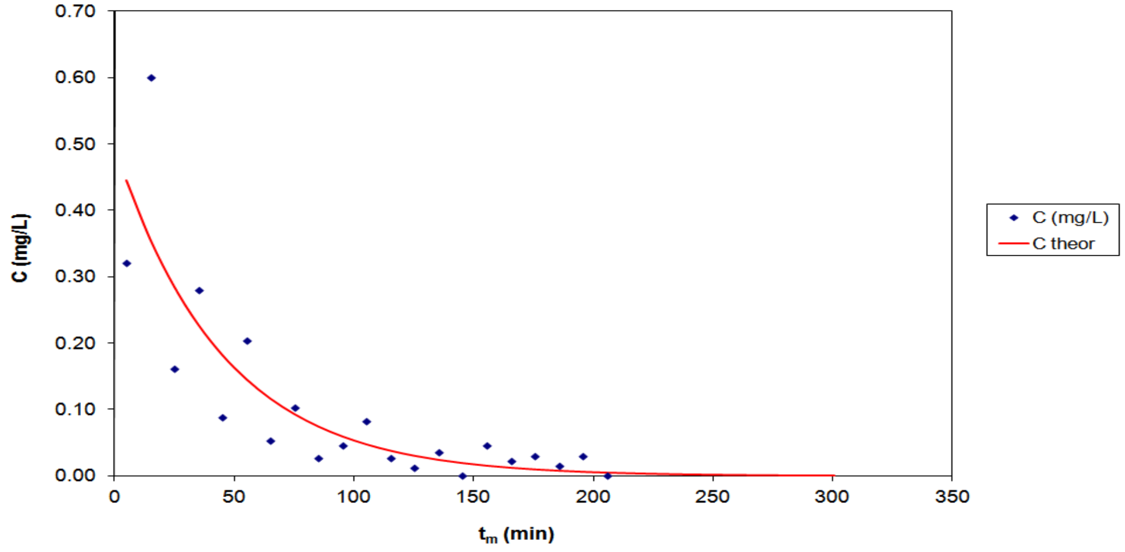



(a)

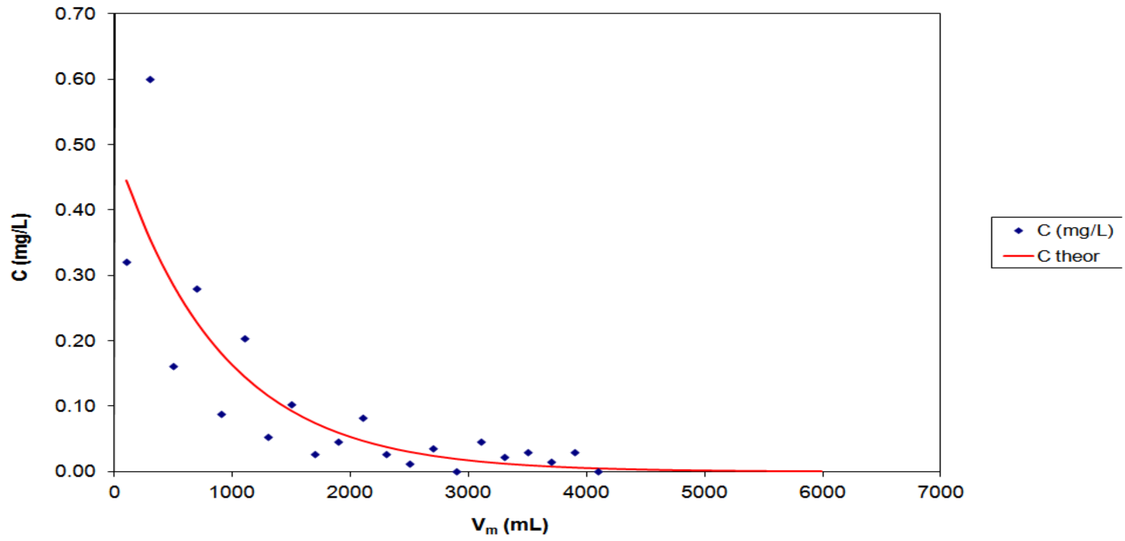



(b)

Fig. 32: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on chickpea straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

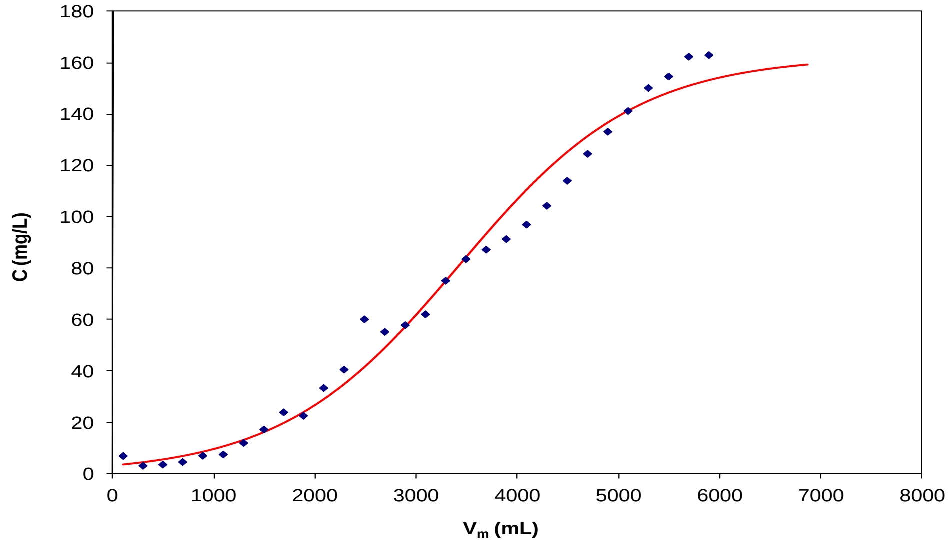



(a)

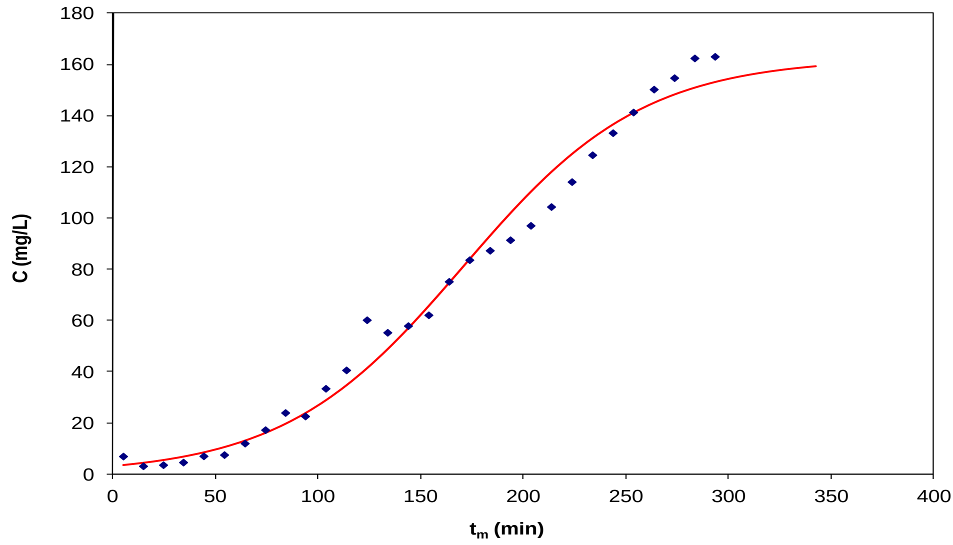



(b)

Fig. 33: Desorption of adsorbed at fixed-bed column system. Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on chickpea straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

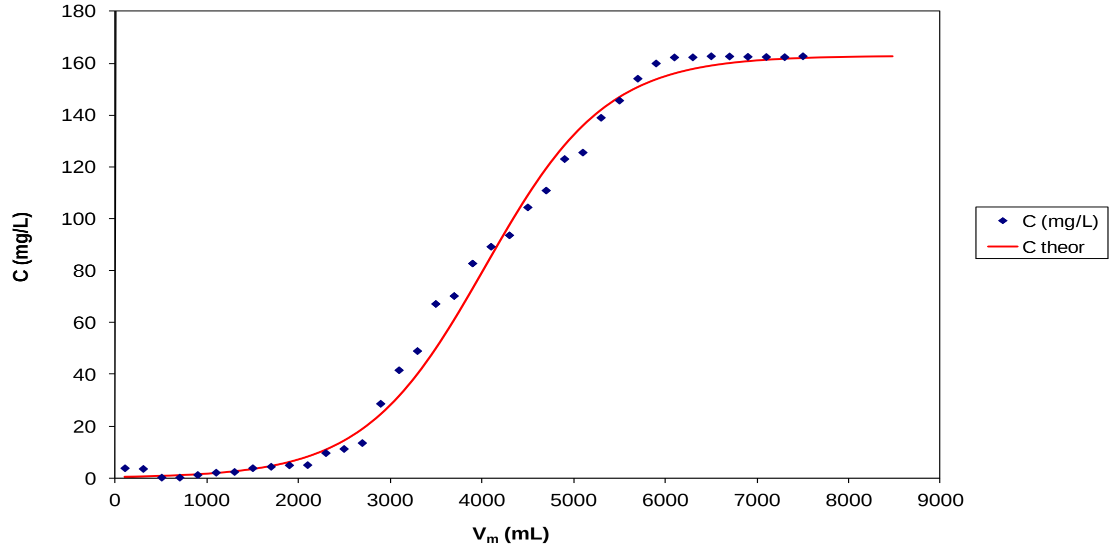



(a)

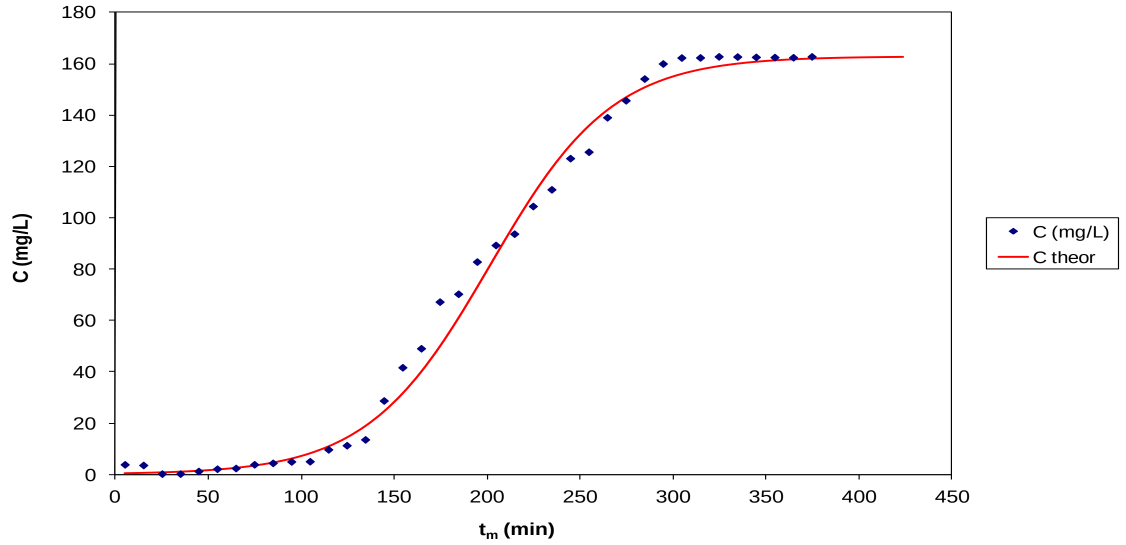



(b)

Fig. 34: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on chickpea straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).




(a)

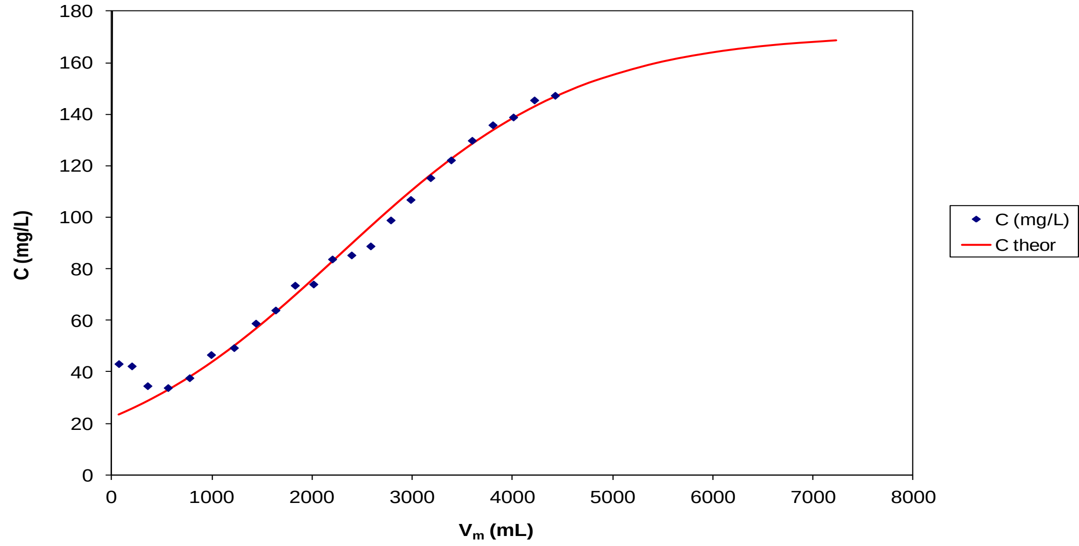



(b)

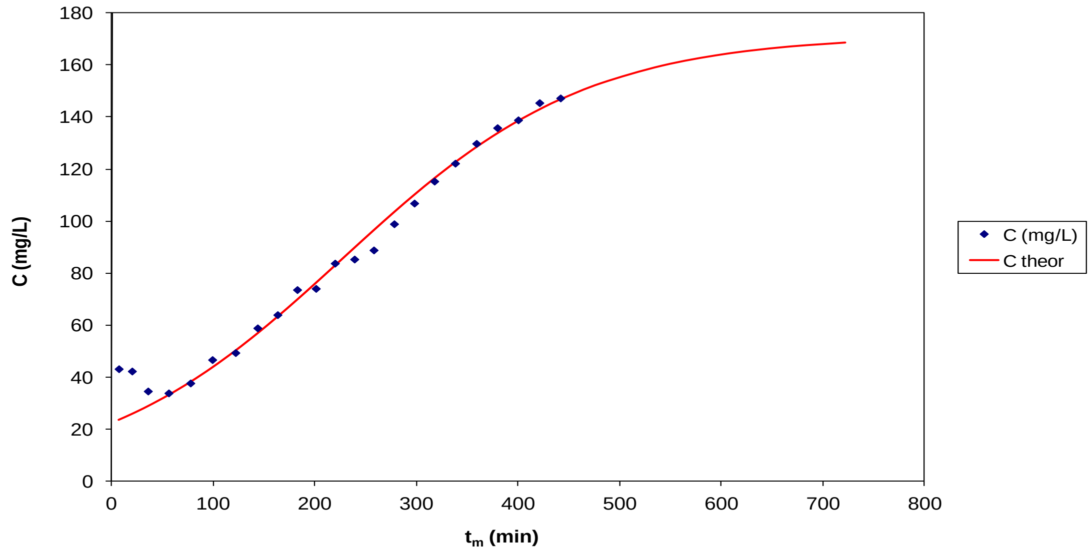
Fig. 35: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on chickpea straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=25cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

Table 8: Fixed-bed column systems for chickpea straw

| **Ci** | **Q (mL/min)** | **x (cm)** | **m (g)** | **N** | **K** | **R** | **qo (mg/g)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 160 | 20 | 15 | 11 | 7537 | 0.000139 | -0.9829 | 50.43 |
| 160 | 20 | 15 | 11 | 7559 | 0.000140 | -0.9835 | 50.58 |

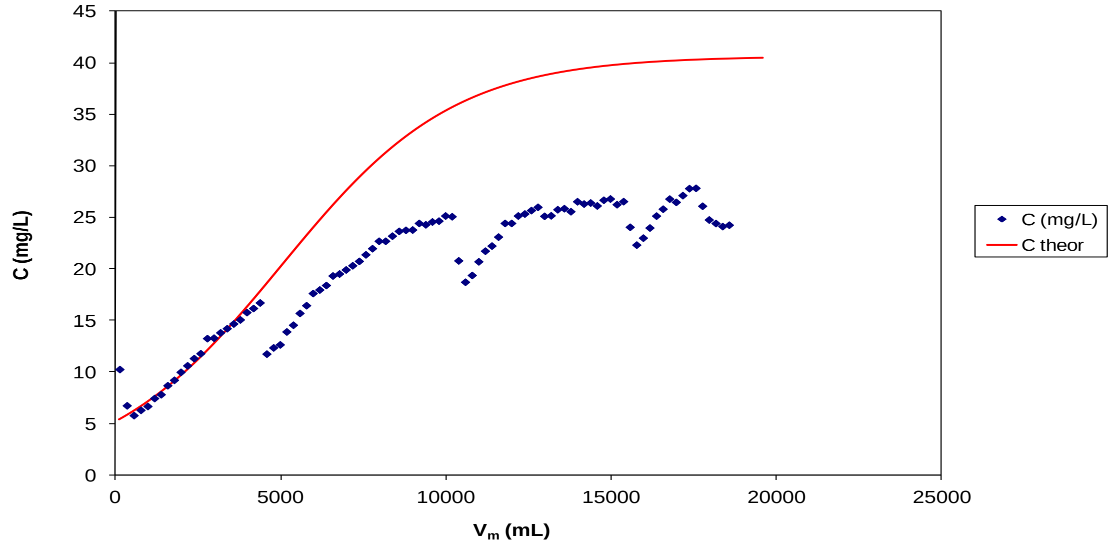



(a)

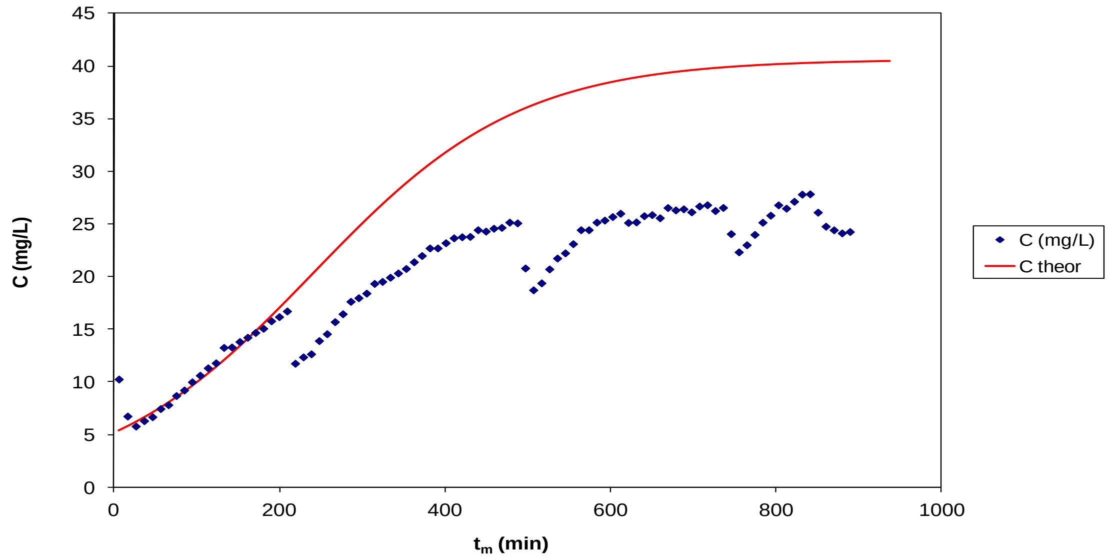



(b)

Fig. 36: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on lentil straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=10 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

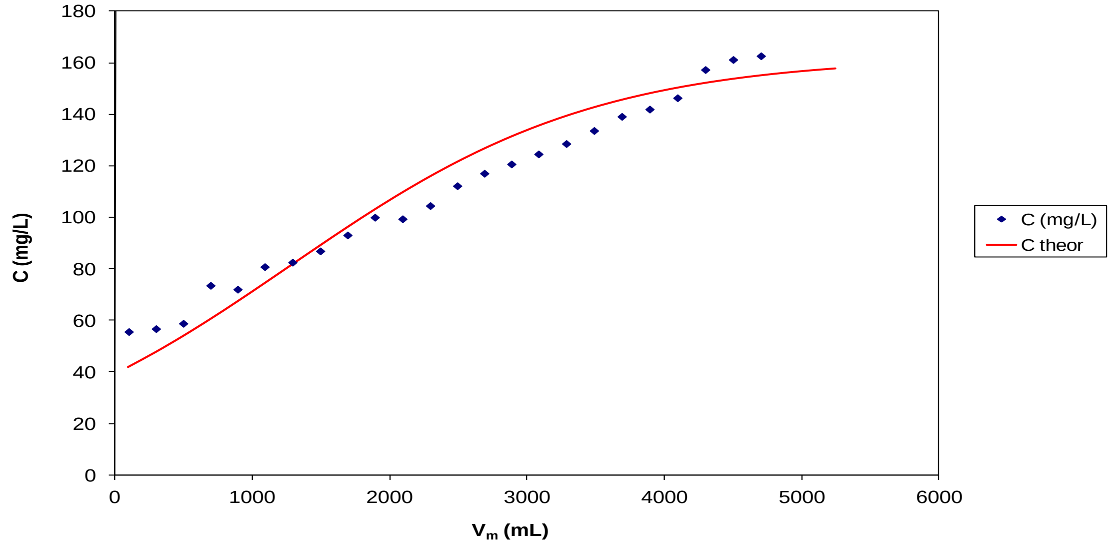



(a)

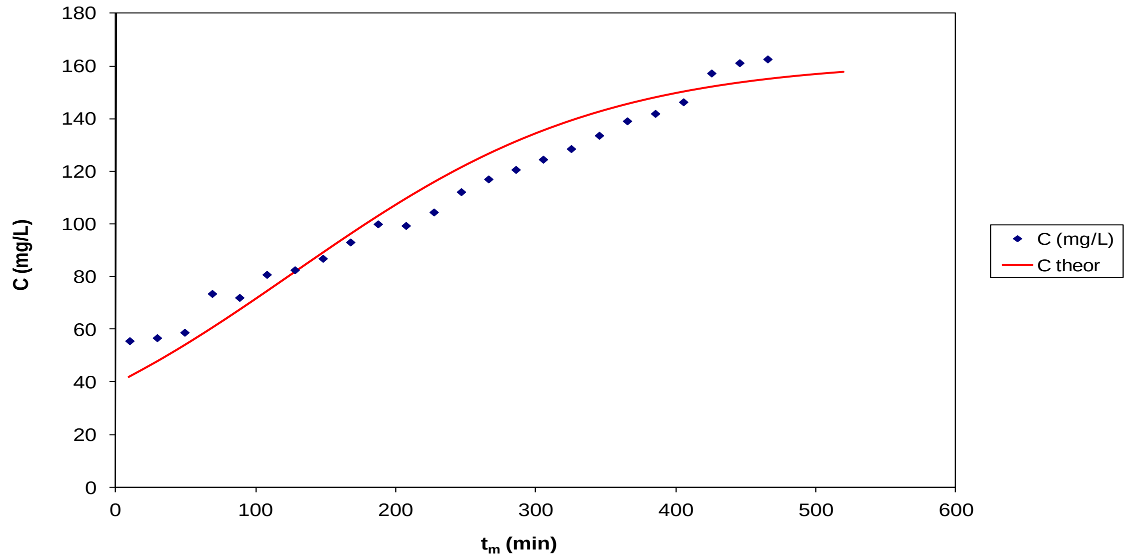



(b)

Fig. 37: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on lentil straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=40 mg L$^{-1}$, $Q$=20 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

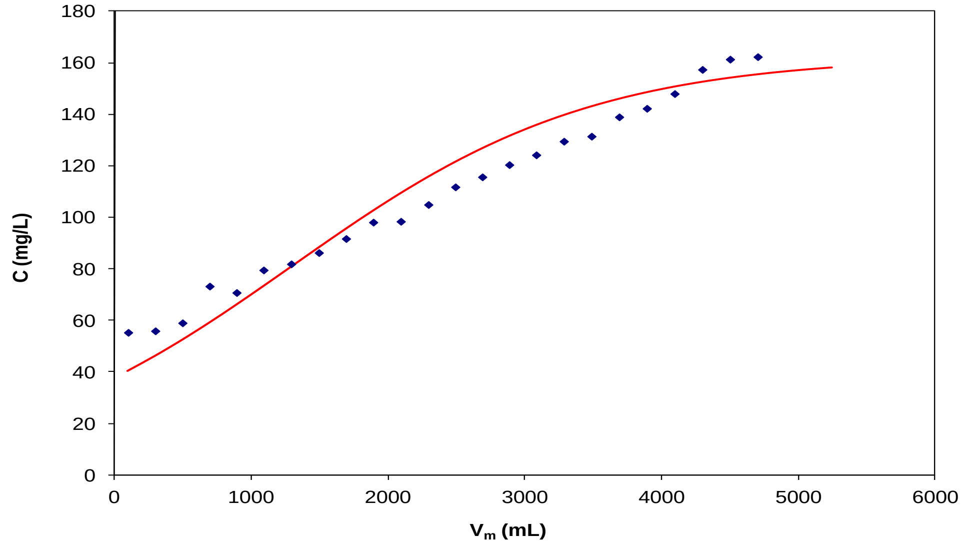



(a)

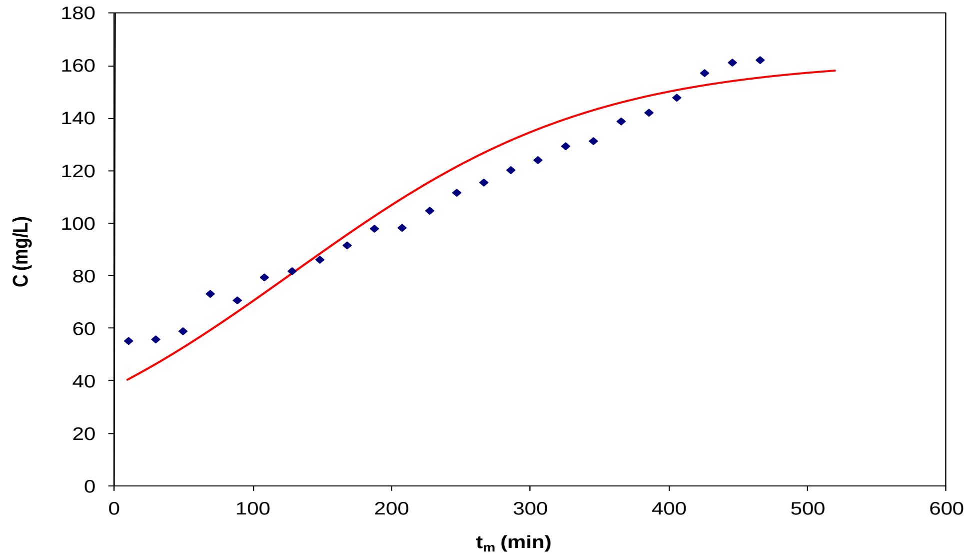



(b)

Fig. 38: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on lentil straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=10 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

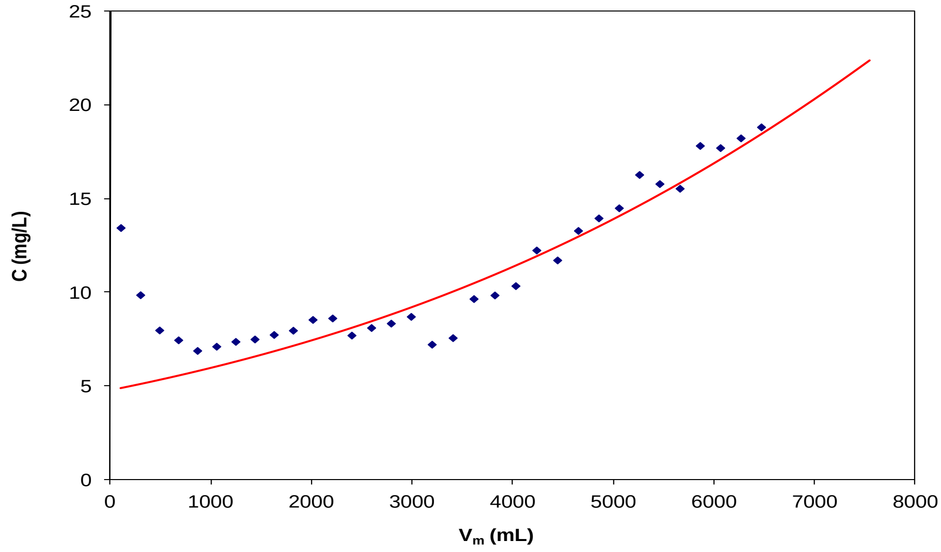



(a)

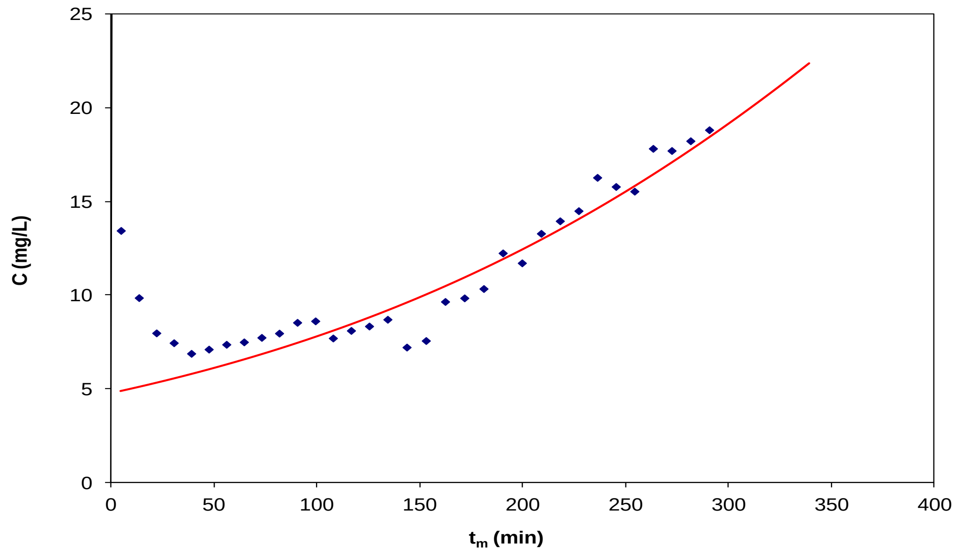



(b)

Fig. 39: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on lentil straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg L$^{-1}$, $Q$=10 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

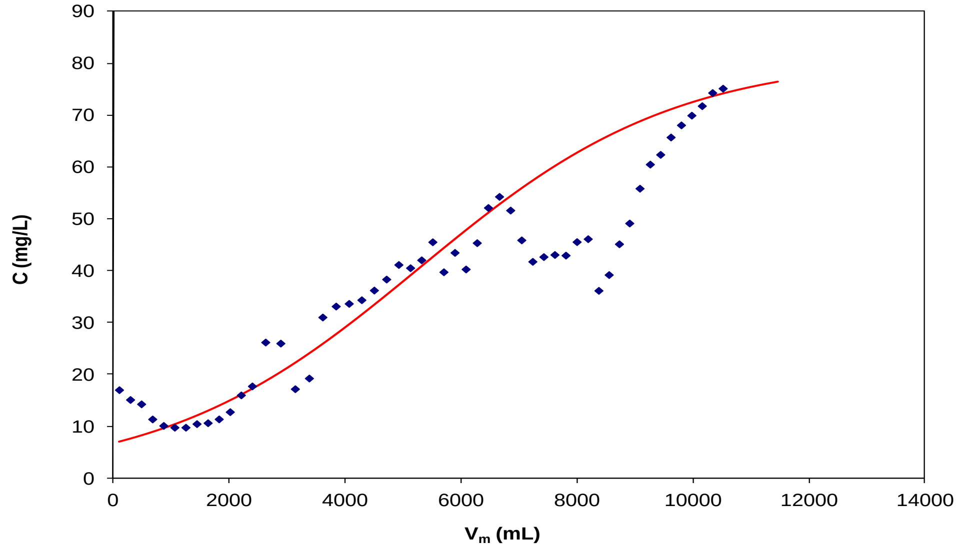



(a)

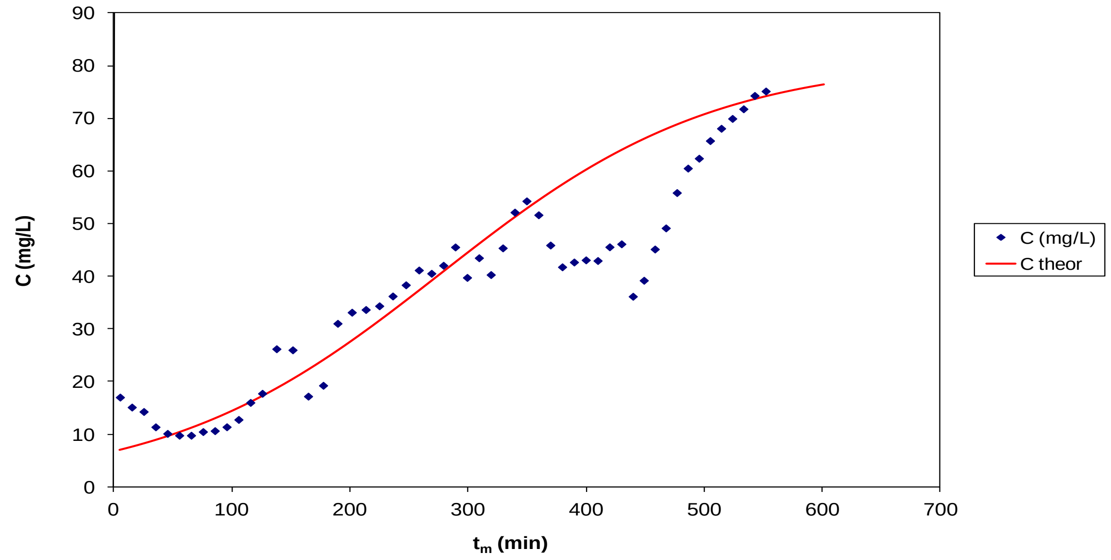



(b)

Fig. 40: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on lentil straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=25cm, $C_i$=80 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).




(a)

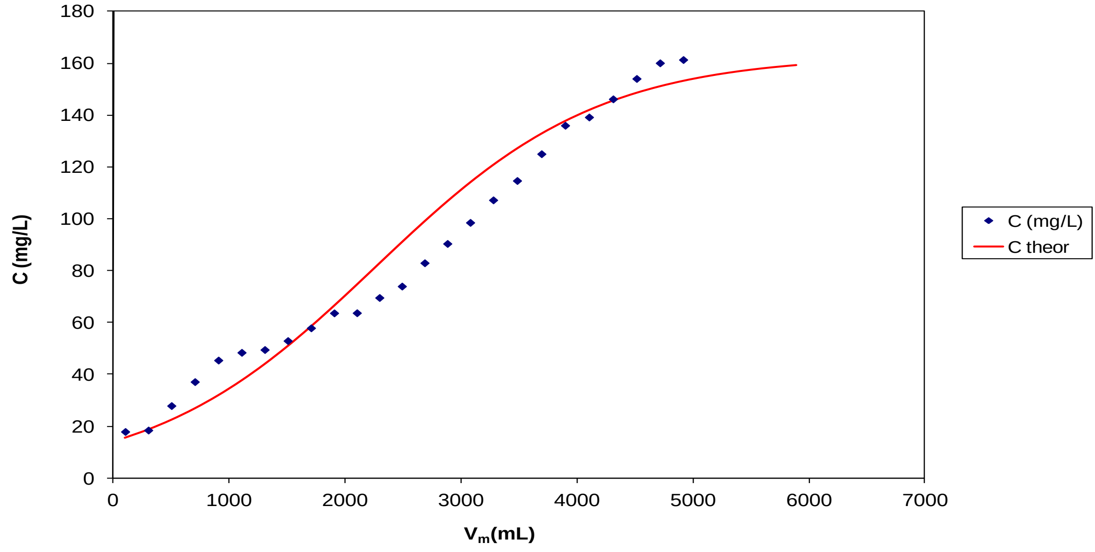



(b)

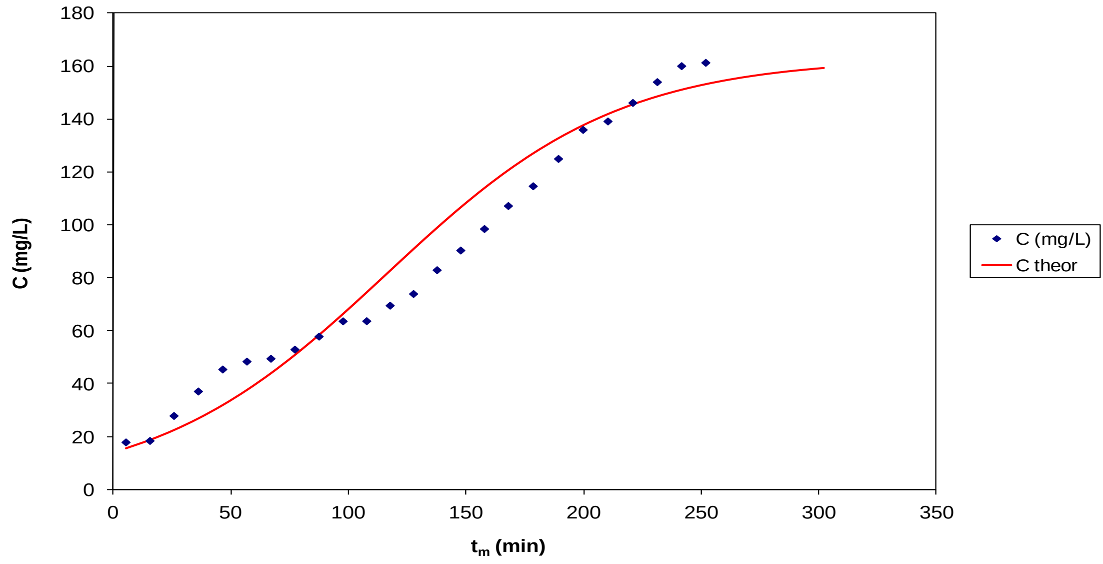
Fig. 41: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on lentil straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=25cm, $C_i$=80 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

Table 9: Fixed-bed column systems for lentil straw

| **Ci** | **Q (mL/min)** | **x (cm)** | **m (g)** | **N** | **K** | **R** | **qo (mg/g)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 160 | 10 | 15 | 9.03 | 5310 | 0.00004 | -0.9971 | 43.99 |
| 40 | 20 | 15 | 9 | 2771 | 0.00019 | -0.9901 | 22.66 |
| 160 | 10 | 15 | 9.03 | 2822 | 0.00005 | -0.9122 | 23.00 |
| 160 | 10 | 15 | 9.03 | 2871 | 0.00005 | -0.9086 | 23.40 |
| 80 | 20 | 25 | 15 | 7666 | 0.00006 | -0.9487 | 62.69 |
| 80 | 20 | 25 | 15 | 3491 | 0.00010 | -0.9588 | 31.24 |

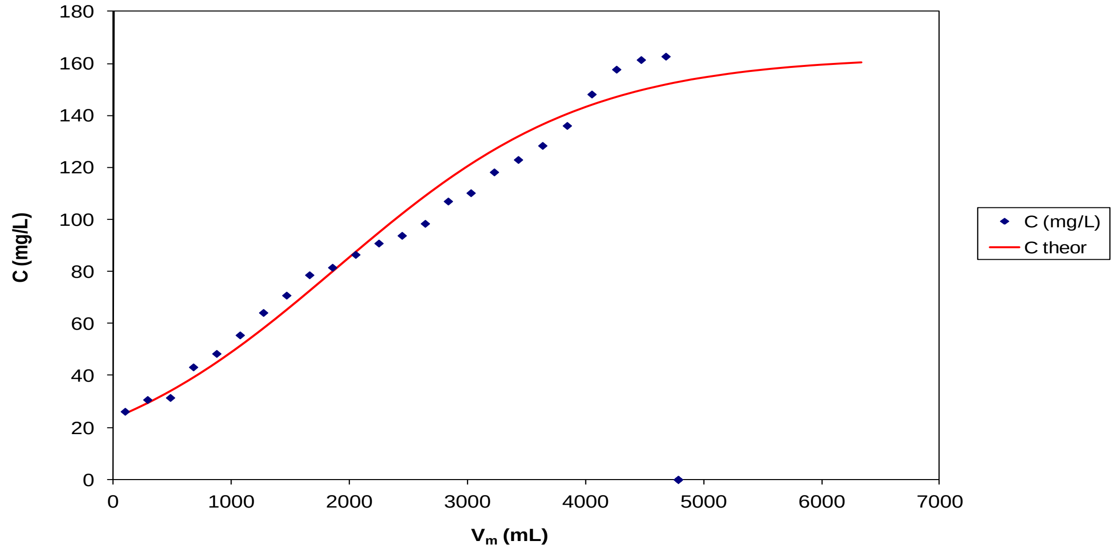



(a)

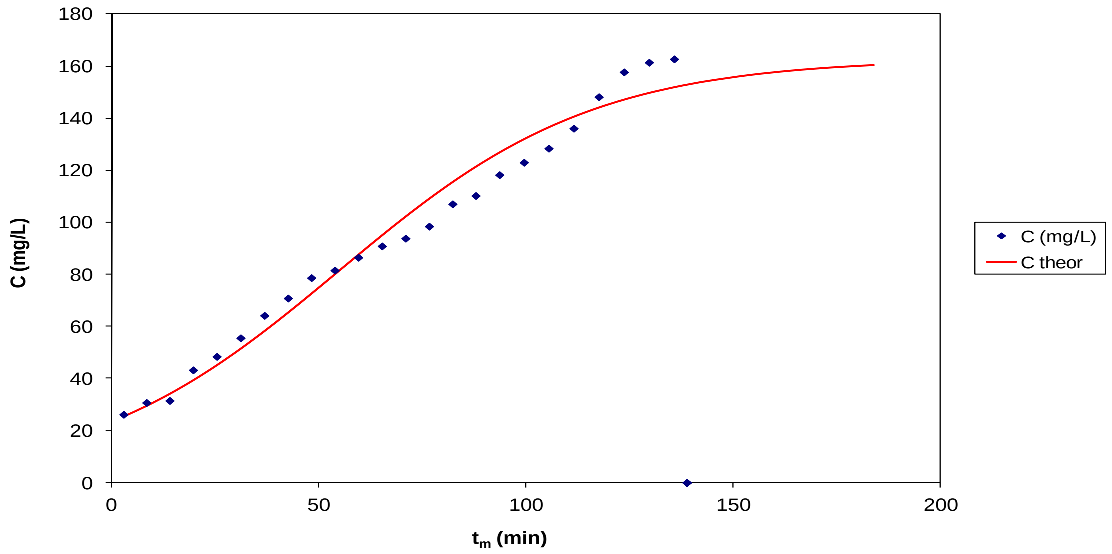



(b)

Fig. 42: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on algal biomass; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).




(a)

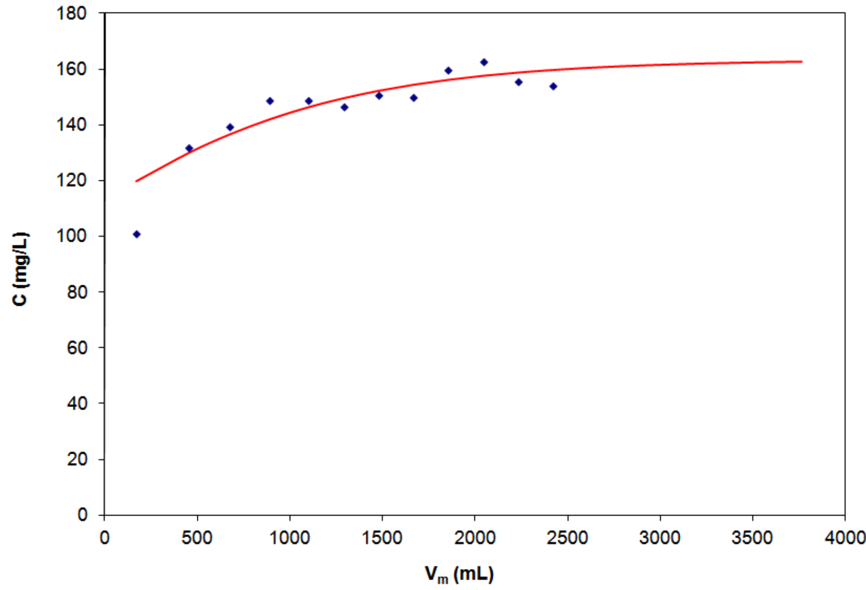



(b)

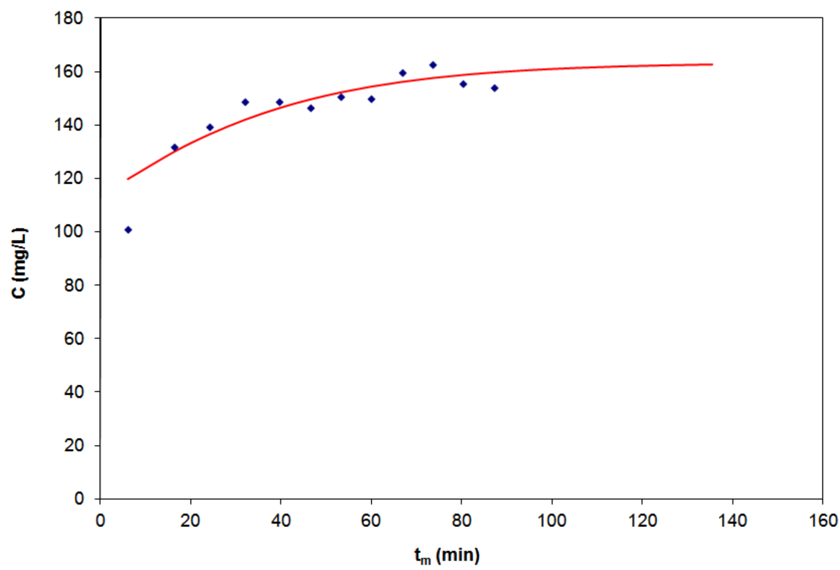
Fig. 43: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on algal biomass; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=25cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=40 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

Table 10: Fixed-bed column systems for algal biomass

| **Ci** | **Q (mL/min)** | **x (cm)** | **m (g)** | **N** | **K** | **R** | **qo (mg/g)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 160 | 20 | 15 | 17 | 5017 | 0.000124 | -0.9548 | 22.76 |
| 160 | 40 | 25 | 28 | 2509 | 0.000200 | -0.9649 | 11.81 |

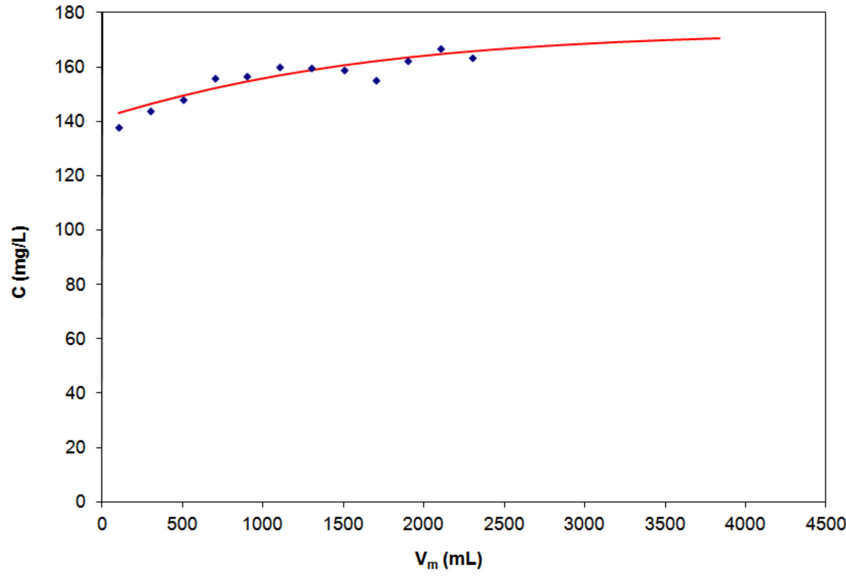



(a)

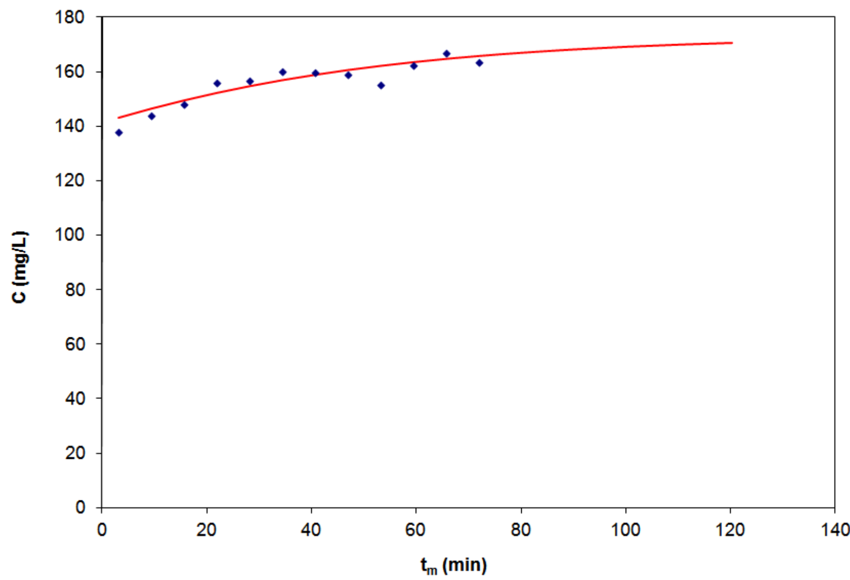



(b)

Fig. 44: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on woodchips; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

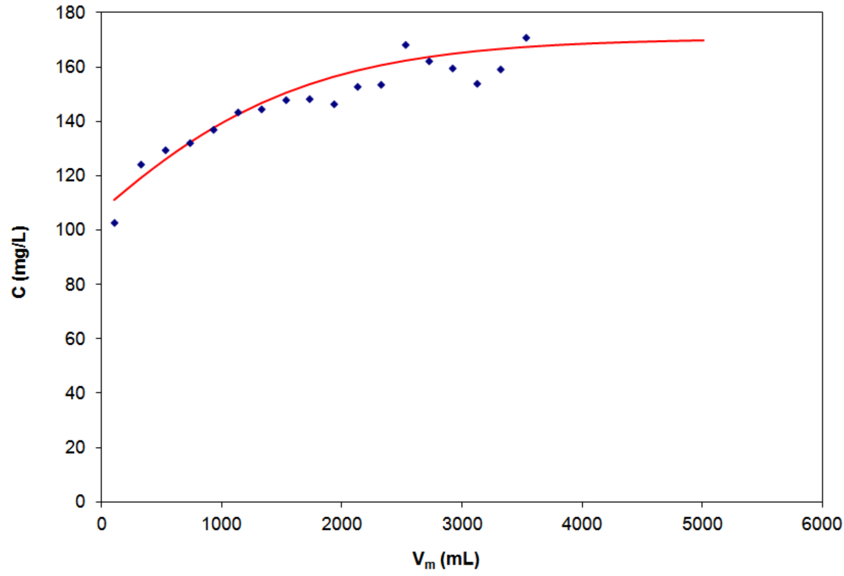



(a)

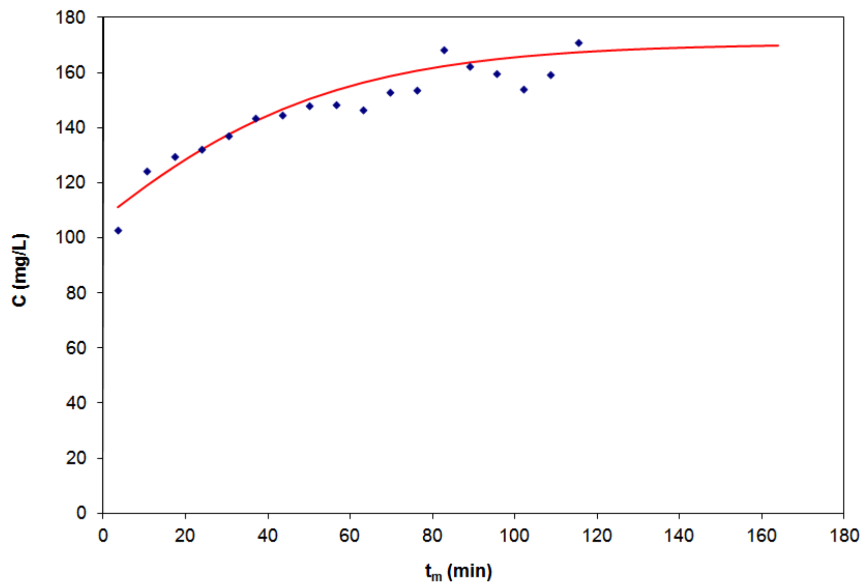



(b)

Fig. 45: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on woodchips; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.




(a)




(b)

Fig. 46: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on woodchips; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=40 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

Table 11: Fixed-bed column systems for woodchips

| **Ci** | **Q (mL/min)** | **x (cm)** | **m (g)** | **N** | **K** | **R** | **qo (mg/g)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 160 | 20 | 15 | 6.5 | -1463 | 0.000208 | -0.7523 | 6.51 |
| 160 | 20 | 15 | 8.6 | -4920 | 0.000131 | -0.9360 | 4.84 |
| 160 | 40 | 25 | 14.6 | -1240 | 0.000175 | -0.9599 | 5.90 |

### 3.3.1. Effect of initial concentration

The effects of initial Methylene Blue (MB) concentration have been investigated at 40-160 g $L^{-1}$, respectively. The bed height was 15 cm and the temperature was 23 °C. The flow rate was fixed at 20 mL $min^{-1}$ and the pH of MB solution was 8. The breakthrough curves were plotted in Figures according to the Bohart and Adams model.

### 3.3.2. Effect of flow rate

Flow rate is one of the most important characteristics in evaluating sorbents for continuous treatment of dyes effluents on an industrial scale [30]. The effect of flow rate in the fixed bed column, packed with biomass, was investigated varying the flow rate from 10–40 mL $min^{-1}$ with bed depths held constant at 15 cm. The pH was 8. The influent MB concentration in the feed was 165 mg $L^{-1}$. The adsorption capacity $N$ was higher at lower flow rate values.

This could be explained by the fact that at lower flow rate, the residence of the adsorbate was longer and hence the adsorbent got more time to bind with the dye efficiently [31]. In other words if the residence time of the solution in the column is not large enough for the adsorption equilibrium to be reached at the given flow rate, the dye solution leaves the column before the equilibrium occurs. It was observed that the adsorbent got saturated easily at higher flow rates. The MB uptake decreased with increase in flow rate. A decrease in flow rate increased the breakthrough time. The breakthrough curve was saturated earlier at higher flow rates because the front of the adsorption zone quickly reached the top of the column. In contrast, lower flow rate and longer contact time, resulted in a shallow adsorption zone [32].

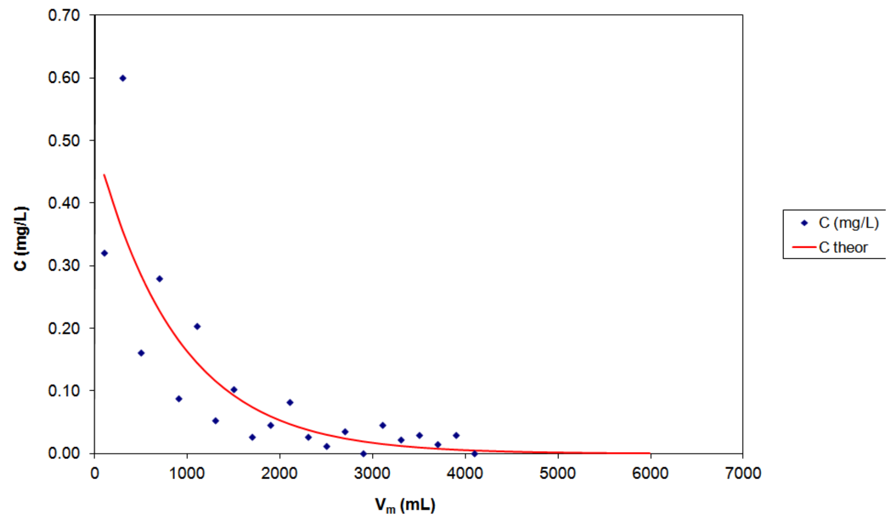
### 3.3.3. Effect of bed height

In order to find the effect of bed height on the breakthrough curve, the adsorbate MB solution (initial MB concentration 165 mg $L^{-1}$, pH 8) was passed through the adsorption column at a flow rate 70 mL $min^{-1}$ by varying the bed height.

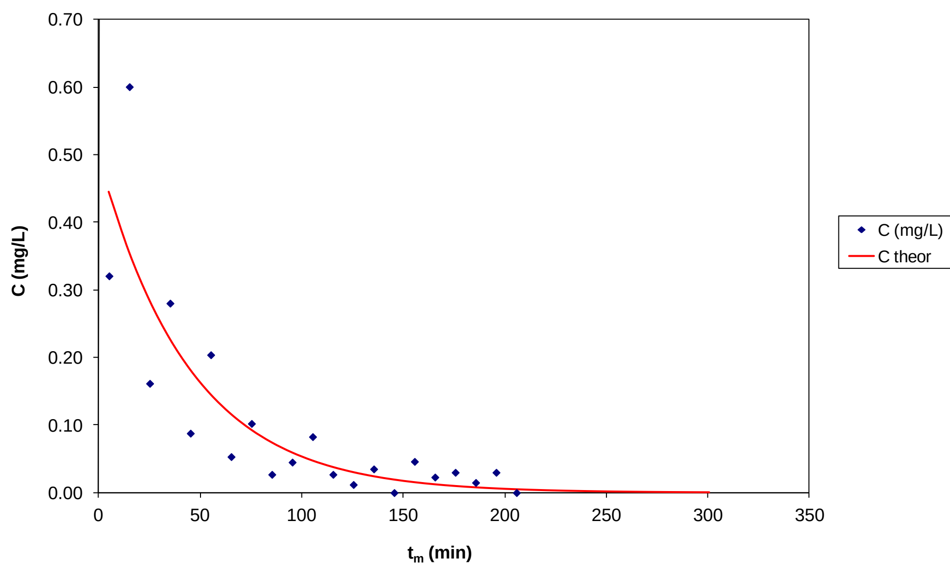
The results showed that the shape and gradient of the breakthrough curve was slightly different with the variation in the bed depth. The concentration of MB in the effluent rapidly increased after the breakthrough point. The lower bed depth (15 cm) gets saturated earlier than the higher bed depth (25 cm).

Fig. 49: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15 and 25cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=40 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

### *4. Desorption results*

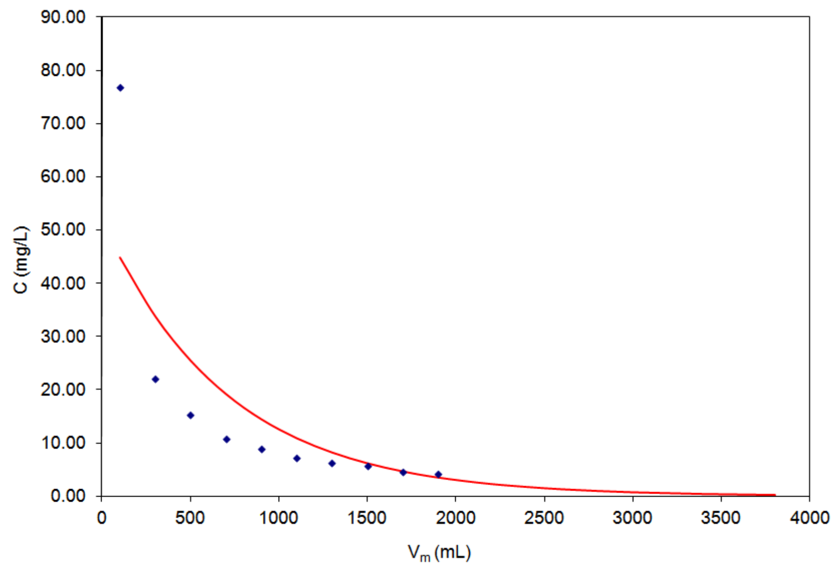



(a)

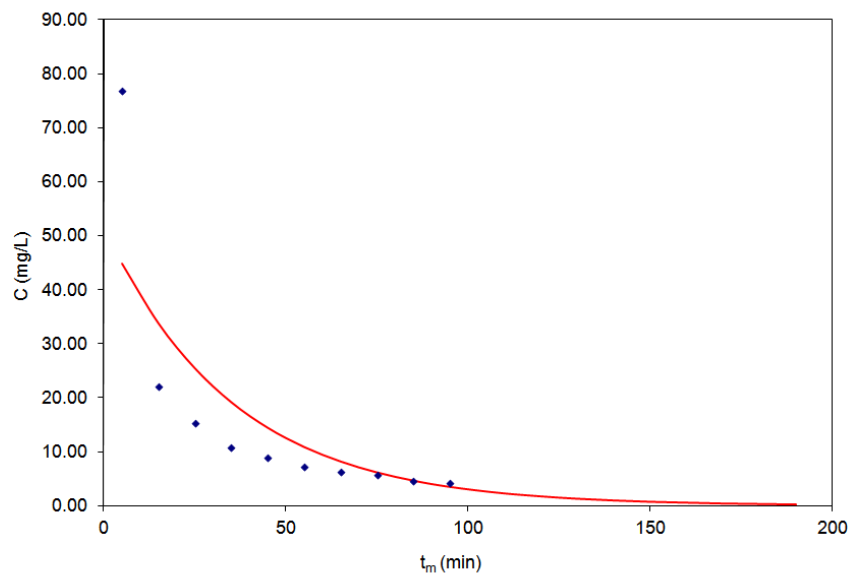



(b)

Fig. 47: Column experimental data and theoretical curves of MB desorption from chickpeas straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the desorption time; $x$=15cm, $Q$=20 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

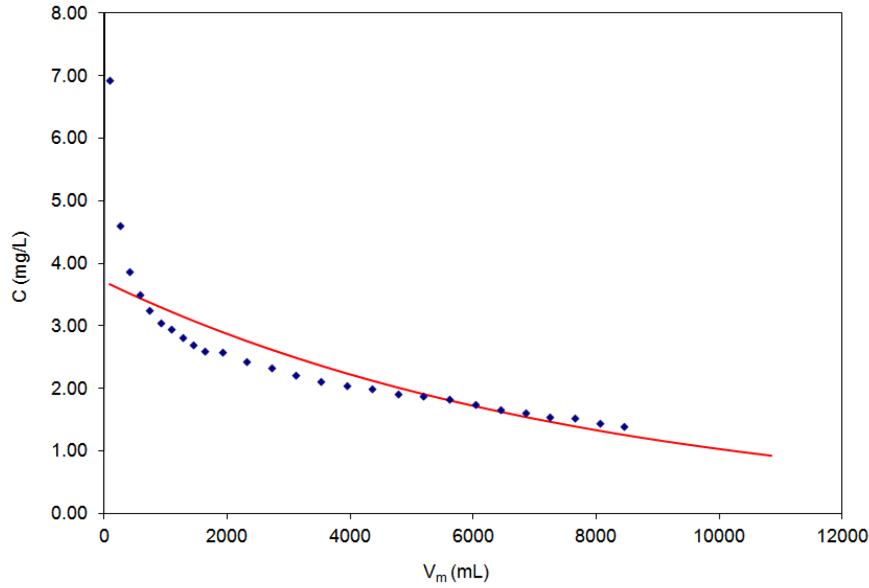



(a)

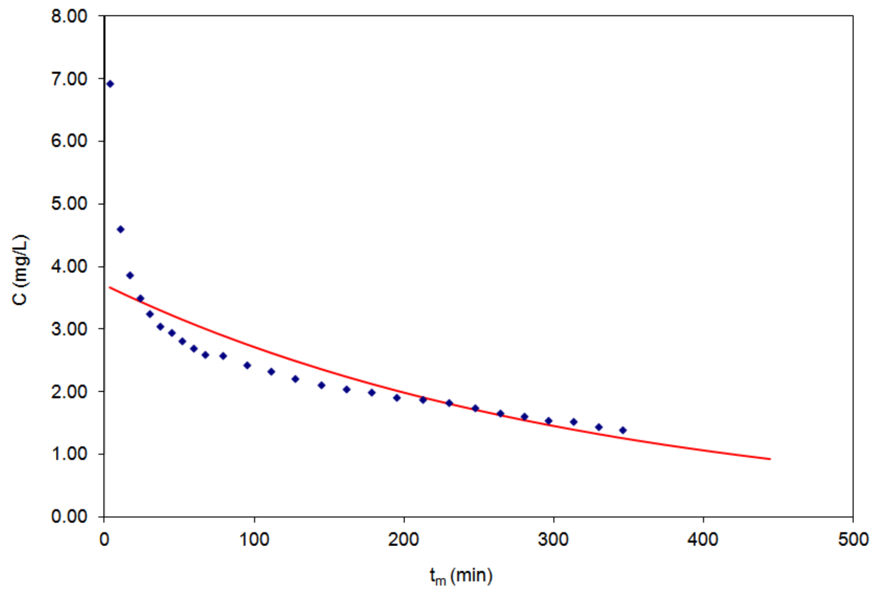



(b)

Fig. 48: Column experimental data and theoretical curves of MB desorption on wheat straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the desorption time; $x$=15cm, $Q$=20 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

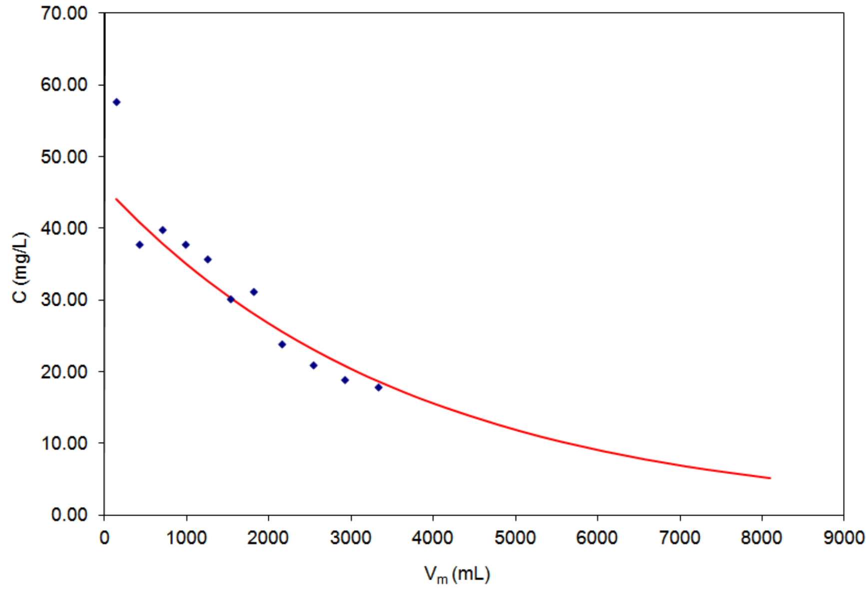



(a)

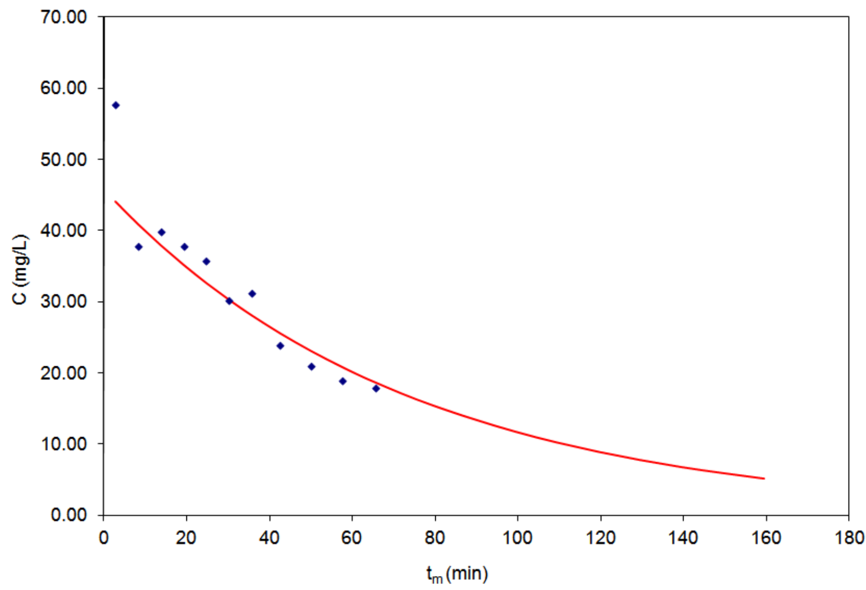



(b)

Fig. 49: Column experimental data and theoretical curves of MB desorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the desorption time; $x$=15cm, $Q$=20 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

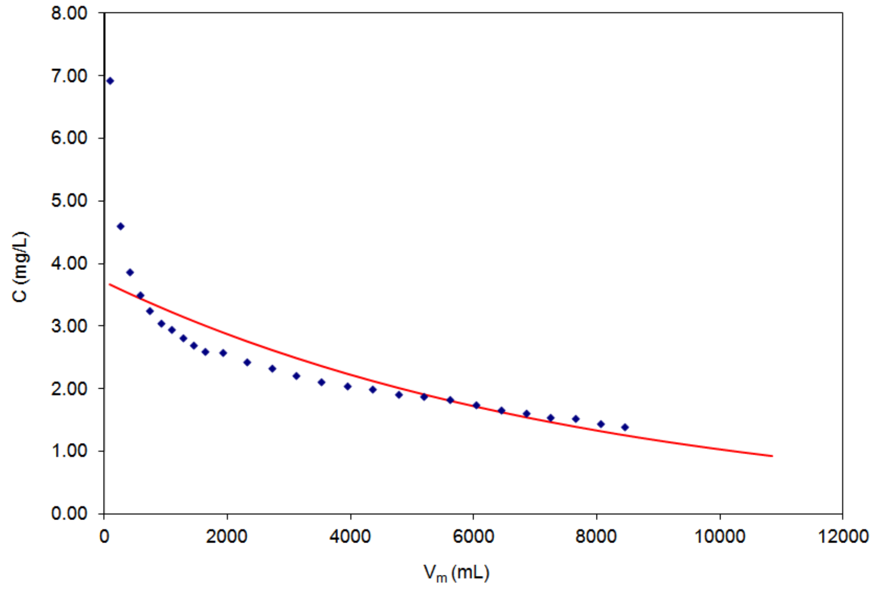



(a)

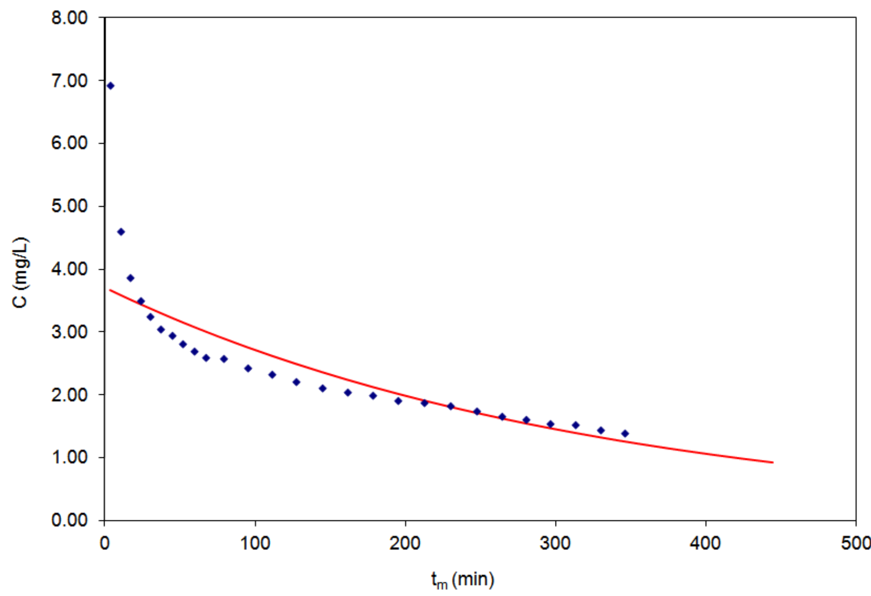



(b)

Fig. 50: Column experimental data and theoretical curves of MB desorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the desorption time; *x*=15cm, *Q*=40 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).




(a)




(b)

Fig. 51: Column experimental data and theoretical curves of MB desorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the desorption time; $x$=15cm, $Q$=20 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

## *5. References*


[1] J.M. Lee, J. Shi, R.A. Venditti, H. Jameel, Autohydrolysis pretreatment of Coastal Bermuda grass for increased enzyme hydrolysis, Biores. Techn., 100 (24) (2009), pp. 6434–6441

[2] D. Nabarlatz, A. Ebringerová, D. Montané, Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides, Carbohyd. Polym., 69 (1) (2007), pp. 20–28

[3] A. Shukla, Y.-H. Zhang, P. Dubey, J.L. Margrave, The role of straw in the removal of unwanted materials from water, J. Hazard. Mater., B95 (2002), pp. 137–152

[4] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review Biores. Technol., 97 (9) (2006), pp. 1061–1085

[5] V.K. Gupta, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal–A review, J. Env. Manag., 90 (2009), pp. 2313–2342

[6] V.K. Gupta, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Suhas. Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review, Cr. Rev. Env. Sc. Techn., 39 (2009), pp. 783–842

[7] A. Demirbas, Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review, J. Hazard. Mater., 167 (2009), pp. 1–9

[8] M. Rafatullaha, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, J. Hazard. Mater., 177 (1–3) (2010), pp. 70–80

[9] F.A. Batzias, D.K. Sidiras, Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, J. Hazard. Mater., B114(1–3) (2004), pp. 167–174

[10] P. Nigam, G. Armour, I.M. Banat, D. Singh, R. Marchant, Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues, Biores. Technol., 72 (2000), pp. 219–226

[11] F. Batzias, D. Sidiras, E. Schroeder, C. Weber, Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems, Chem. Eng. J., 148 (2–3) (2009), pp. 459–472

[12] F.A. Batzias, D.K. Sidiras, Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, J. Hazard. Mater., 149 (1) (2007), pp. 8–17

[13] O. Hamdaoui, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, J. Hazard. Mater., 135 (1–3) (2006), pp. 264–273

[14] B.G.P. Kumar, L.R. Miranda, M. Velan, Adsorption of Bismark Brown dye on activated carbons prepared from rubberwood sawdust (Hevea brasiliensis) using different activation methods, J. Hazard. Mater., 126 (1–3) (2005), pp. 63–70

[15] S.J. Allen, Q. Gan, R. Matthews, P.A. Johnson, Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu, Biores. Technol., 88 (2) (2003), pp. 143–152

[16] G. Annadurai, R.-S. Juang, D.-J. Lee, Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, J. Hazard. Mater., B92 (2002), pp. 263–274

[17] G.O. El-Sayed, Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber, Desalination, 272 (2011), pp. 225–232

[18] T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, The effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption, Biores. Technol., 85 (2002), pp. 119–124

[19] V.K. Garg, R. Gupta, A.-B. Yadav, R. Kumar, Dye removal from aqueous solutions by adsorption on treated sawdust, Biores. Technol., 89 (2003), pp. 121–124

[20] X.Y. Shi, B. Xiao, X.Y. Yang, X.P. Zhou, J.F. Li, Batch study of dye removal from aqueous solutions by adsorption on NaOH-treated firry sawdust, Fres. Env. Bull., 16 (12A) (2007), pp. 1583–1587

[21] F.A. Batzias, D.K. Sidiras, Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems, Biores. Technol., 98 (6) (2007), pp. 1208–1217

[22] T. Robinson G. Mcmullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Bioresour. Technol. 77 (2001) pp. 247–255

[23] J.T. Sparado, M.H. Gold, V. Renganathan, Degradation of azo dyes by lignin degrading fungus *Penicillium chrysosporium*, Appl. Environ. Microbiol. 58 (1992) pp. 2397–2401

[24]G. Mastrangelo, U. Fedeli, E. Fadda, G. Mila, J. Lange, Epidermiologic evidences of cancer risk in textile industry workers: a review and update, Toxicol. Industr. Health 18 (2002) pp.171-181

[25]J. Song, W. Zou, Y. Bian, F. Su, R. Han, Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes, Desalination 265 (2011) pp.119–125

[26]H. Deng, J. Lu, G. Li, G. Zhang, X. Wang, Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk, Chem. Eng. J. 172 (2011) pp.326–334

[27] M.R. Sohrabi, M. Ghavami, Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/$TiO_2$: Effect of operational parameters, J. Hazard. Mater. 153 (2008) p. 1235

[28]G. Ciardelli, L. Corsi and M. Marcucci, Membrane seperation for watewater reuse in the textile industry, Resour. Conserv. Recycl., 31 (2001) pp.189-197

[29] H. Tang, L. Yin, H. Lu, Synthesis, Conformations and Cell-Penetrating Properties, Biomacromolecules, 13 (2012) p. 2609

[30]F. Batzias, D. Sidiras, E. Schroeder, C. Weber, Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems, Chem. Eng. J. 148 (2009) pp. 459–472

[31] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, J. Hazard. Mater. 177 (2010) pp. 70–80

[32]A. M. El-Sayed, V. Mitchell, L-A. Manning, L. Cole, and D.M. Suckling, New sex pheromone blend for the lightbrown apple moth, Epiphyas postvittana, J. Chem. Ecol., 37 (2011) pp. 640-646

[33]S. Altenor, M.C. Ncibi, E. Emmanuel, S. Gaspard, Textural characteristics, physiochemical properties and adsorption efficiencies of Caribbean alga Turbinaria turbinata and its derived carbonaceous materials for water treatment application, Biochem. Eng. J. l 67 (2012) pp. 35– 44

[34]T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jiao, G. Yang, Z. Wang, Y. Xia, W. Zhang, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by grapheme, Colloids and Surf. B: Biointerfaces. 90 (2012) pp. 197– 203

[35]Z.A. Al-Anber, M.A. Al-Anber, M. Matouq, O. Al-Ayed, N.M. Omari, Defatted Jojoba for the removal of methylene blue from aqueous solution: Thermodynamic and kinetic studies, Desalination 276 (2011) pp. 169–174

[36] M. Malekbala, S. Hosseini, S.K. Yazdi, S. Masoudi Soltani, The study of the potential capability of sugar beet pulp on the removal efficiency of two cationic dyes, Chem. Eng. Res. Des. 90 (2012) pp.704–712

[37]S.K. Theydan, M.J. Ahmed, Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl3 activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, J. Anal. Appl. Pyrol. 97 (2012) pp. 116–122

[38]M.J. Ahmed, S.K. Dhedanb, Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, Fluid Phase Equilibr. 317 (2012) pp. 9–14

[39]W.E. Oliveira, A.S. Franca, L.S. Oliveira, S.D. Rocha, Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, J. Hazard. Mater.152 (2008) pp. 1073–1081

[40]A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M. Bencheikh Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux, Carbons prepared from coffee grounds by $H_3PO_4$ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. J. Hazard. Mater. 175 (2010) pp. 779–788

[41]M.H. Baek, C.O. Ijagbemi, O. Se-Jin, D.S. Kim, Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean, J. Hazard. Mater. 176 (2010) pp. 820–828

[42]G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, A.Ch. Mitropoulos, Removal of dyes from aqueous solutions with untreated biomass as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach, Chem. Eng. J. (2012) pp. 189– 190, 148– 159

[43]H.M.F. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, Zeitschrift für Physikalische, Chemie.57 (1906) pp. 385-471

[44]I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am. Chem.Soc. 38 (1916) pp. 2221-2295

[45] R. Sips, Structure of a catalyst surface, J. Chem. Phys.16 (1948) pp.490-495

[46]S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar 24 (1898) pp.1-39

[47]Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. McKay, Kinetics of pollutants sorption by biosorbents: review, Sep. Purif. Methods. 29 (2000) pp. 189-232

[48]W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89 (1963) pp.31–60

[49]G. Bohart, E.N. Adams, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, J. Am. Chem. Soc. 42 (1920) pp. 523–544

[50]R.M. Clark, Modeling TOC removal by GAC: The general logistic function, J. Am. Wat. Works Assoc. 79 (1987) pp. 33-37

[51] M. Zhao, J.R. Duncan, R.P. Van Hille, Removal and recovery of zinc from solution and electroplating effluent using *Azolla filiculoides*, Water Res. 33 (1999) pp. 516–1522

[52] E.Malkoc, Y.Nuhoglu, Cr (VI) adsorption bywaste acorn of Quercus Ithaburensis in fixed beds: prediction of breakthrough curves, Y. abali, Chem. Eng. J. 119 (2006) pp. 61–68

[53] V. Vinodhini, Nilanjana Das,Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust. Desalination 264 (2010) pp. 9–14

[54]F. Batzias, D. Sidiras, E. Schroeder, C. Weber, Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems, Chem. Eng. J. 148 (2009) pp. 459–472

[55]F. Batzias, D. Sidiras, E. Schroeder, C. Weber, Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems, Chem. Eng. J. 148 (2009) pp. 459–472

## Part II: Brine treated biomass

**Program THALIS:** INOVBIOMASS: "Development of new material from waste biomass for hydrocarbons adsorption in aquatic environments"

**Workpackage** WP 5. Factorial experimental design and execution of measurements for determining the parameters affecting the behavior of the novel adsorbent in aquatic solutions and colloidal suspensions of hydrocarbons, salts and dyes

**Activity** 5.1 Factorial experimental design and execution of measurements for determining the parameters affecting the thermochemical treatment of biomass and the adsorption/desoprtion of hydrocarbons, also including kinetic models for material degradation due to ageing/deterioration (to account for degradation at storage/transfer)

**Interim Technical Report**

**Title**: Execution of measurements for determining the parameters affecting the thermochemical treatment of biomass and the adsorption/desoprtion of dyes - Part II: Brine treated biomass

**By Odysseas N. Kopsidas**

Piraeus, December 2013

This research has been co-financed by the European Union (European Social Fund - ESF) and Greek national funds through the Operational Program "Education and Lifelong Learning" of the National Strategic Reference Framework (NSRF) - Research Funding Program: THALIS - UNIVERSITY OF PIRAEUS - DEVELOPMENT OF NEW MATERIAL FROM WASTE BIOMASS FOR HYDROCARBONS ADSORPTION IN AQUATIC ENVIRONMENTS.

**Table of Content**

## Introduction

Brine is a solution of salt (usually sodium chloride) in water. In different contexts, brine may refer to salt solutions ranging from about 3.5% (a typical concentration of seawater, or the lower end of solutions used for brining foods) up to about 26% (a typical saturated solution, depending on temperature). Brine is a liquid. 0 °F was initially set as the zero point in the Fahrenheit temperature scale, as it was the coldest temperature that Daniel Gabriel Fahrenheit could reliably reproduce — by freezing brine. At 100 °C (373.65 K, 212 °F), saturated sodium chloride brine is about 28% salt by weight i.e. 39.12 g salt dissolves in 100 mL of water at 100 °C. At 0 °C (273.15 K, 32 °F), brine can only hold about 26% salt. Brine is a common fluid used in large refrigeration installations for the transport of thermal energy from place to place. It is used because the addition of salt to water lowers the freezing temperature of the solution and the heat transport efficiency can be greatly enhanced for the comparatively low cost of the material. The lowest freezing point obtainable for NaCl brine is −21.1 °C (−6.0 °F) at 23.3wt% Na Cl. This is called the eutectic point. [1, 2].

According to many review papers [3], [4], [5], [6], [7] and [8] low-cost adsorbents offer a lot of promising benefits for commercial purposes in the future. They could be used in place of commercial activated carbon for the removal of dyes in aqueous solutions.

Many industries, such as paper, plastics, food, printing, leather, cosmetics and textile, use dyes in order to color their products [1]. In textile industries about 10–15% of the dye gets lost in the effluent during the dyeing process which are harmful products and may cause cancer epidemics [2- 3]. Dyes usually have a synthetic origin and complex aromatic molecular structures which make them more stable and more difficult to biodegrade [1- 4]. The industrial runoffs are usually discarded into rivers and lakes, altering the biological stability of surrounding ecosystems [5]. Therefore, removal of dyestuffs from wastewater has received considerable attention over the past decades.

In wastewater treatment, various methods applied to remove dyes include photocatalytic degradation [6], membrane separation [7], chemical oxidations [8] and electrochemical process. Among the above mentioned techniques of dye removal, the process of adsorption gives the best results as it can be used to remove different types of coloring materials [10].

Adsorption onto activated carbon is the most widespread technology for the removal of pollutants from water and wastewaters. The disadvantage of activated carbon is its high cost [11]. Hence, it is of pivotal importance thence of low-cost substitute absorbents to replace activated carbons. Various types of untreated biomass have been reported to have a use in dye removal: sawdust [9] and [11], wheat straw [12], cedar sawdust [13], rubber wood sawdust [14], kudzu [15], banana and orange peels [16]

and palm kernel fiber [17, 11], peanut husk [4], palm kernel fibre [11], *Turbinaria turbinate* alga [12], graphene [13], defatted jojoba [14] and sugar bet pulp [15].

Further, numerous pretreated lignocellulosic materials are used to remove dyes in water and wastewater. Pyrolyzed date pits [16], date stones [17] and *Turbinaria turbinate* alga [12] have proved to be effective adsorbents. Acid and alkali pretreated lignocellulosic materials (wheat straw, corncobs, barley husks, wood sawdust) were successfully used as adsorbents for a variety of dyes [18], [19] and [20]. Prehydrolysed (with dilute sulphuric acid aquatic solution at 100 °C) wheat straw [12] and beech sawdust [21] and chloride salts treated (at 100 °C) beech sawdust [9] and [11] has been proven to be effective for basic dyes adsorption in batch and fixed-bed systems.

In this study continuous fixed-bed-column systems were investigated. The adsorbents which we use are: spruce (*Picea Abies*) untreated and spruce modified by brine treatment. The column systems were filed with biomass at various initial dye concentrations, flow rates and bed-depths. The column kinetics of Methylene Blue (MB) adsorption on spruce (*Picea Abies*) untreated, and spruce modified by brine treatment, was simulated herein, using biomass as control, in order to facilitate its potential use as a low cost adsorbent for wastewater dye removal. Economies arise when the facility that can use such adsorption materials is near a source of a lignocellulosic waste as agricultural residues, thus saving transportation cost and contributing to industrial ecology at local level.

## 2. Materials and Methods

### *2.1. Materials*

In this study continuous fixed-bed-column systems were investigated. The adsorbents which we use are: spruce (*Picea Abies*) untreated, spruce modified by autohydrolysis. The column systems were filed with biomass at various initial dye concentrations, flow rates and bed-depths. The column kinetics of Methylene Blue (MB) adsorption on spruce (*Picea Abies*) untreated, spruce modified by autohydrolysis. Economies arise when the facility that can use such adsorption materials is near a source of a lignocellulosic waste as agricultural residues, thus saving transportation cost and contributing to Industrial Ecology at local level.

### *2.2 Pretreatments*

The brine treatment process was performed in a 3.75-L batch reactor PARR 4843. The isothermal autohydrolysis time was tai = 0, 10, 20, 30, 40 and 50 min (not including the non-isothermal preheating and the cooling time-periods); the reaction was catalyzed by the organic acids produced by the pine sawdust itself during autohydrolysis at a liquid-to-solid ratio of 10:1; the liquid phase volume (water) was 2000 mL and the solid material dose (pine sawdust) was 200 g; stirring speed 150 rpm. The reaction ending temperature values were T = 160 °C, 200 °C and 240 °C,

reached after t = 42, 62 and 80 min preheating time values, respectively. The autohydrolysis product was filtered using a Buchner filter with Munktell paper sheet (grade 34/N) to separate the liquid phase and from the solid phase. The solid residue was washed with water until neutral pH (the initial filtrate pH was 2.90–4.76 depending on the autohydrolysis severity). The solid residue was dried at 110 °C for 10 days at room temperature to reach the humidity of the untreated material. Then it was used as adsorbent.

### *2.3. Continuous fixed-bed column studies*

#### 2.3.1. Adsorption studies

Continue-flow experiments were carried out on Stainless steel columns with dimensions 15 X 2.5 cm. The bed height was $x$ = 15 cm respectively. The adsorbent weight was $m$ = 32 g and 54 g, respectively. The pH was 8.0. The flow rates were fixed at approximately 20 mL $min^{-1}$ using a preparative HPLC pump, LaPrep P110 - VWR - VWR International. The initial concentrations of MB were 165 mg $L^{-1}$. To determine the concentration of MB in the effluent, samples of outflow were peaked at 100 mL intervals.

## 3. Results and Discussion

### *3.1. Continuous fixed-bed-column adsorption model*

A widely used continuous fixed-bed-column model was established by Bohart and Adams [28], who assumed that the rate of adsorption is controlled by the surface binding (through chemical reaction or physical interaction) between adsorbate and unused capacity of the solid, i.e., adsorption rate = $K \cdot C \cdot C_u$, where $K$ is the adsorption rate coefficient, $C$ is the adsorbate concentration at the solid phase at distance $x$, and $C_u$ is the unused surface adsorptive capacity at time $t$, expressed as mass per volume of bed. The material balance for adsorbate is given by the partial differential equation

$$\frac{\partial C_u}{\partial t} = -K \cdot C \cdot C_u \qquad (1)$$

while the corresponding partial differential equation for the $C_u$ decrease is

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{K}{u} \cdot C \cdot C_u \qquad (2)$$

where $u$ is the superficial liquid velocity. These equations are obtained neglecting diffusion and accumulation terms, assumptions that are valid in chemical engineering practice, provided that strict scale up specifications are kept in the design stage and successful operation conditions are kept in the industrial operation stage.

The differential equations can be integrated over the total length $x$ of the bed to give:

$$\ln\left(\frac{C_i}{C}-1\right)=\ln[\exp\left(\frac{K.N.x}{u}\right)-1]-K\cdot C_i\cdot t \tag{3}$$

where $N$ (mg $L^{-1}$); is the initial or total adsorption capacity coefficient, also quoted as $C_{u,0}$ [28]; $C$=effluent concentration (mg $L^{-1}$); $C_i$=influent concentration (mg $L^{-1}$); $K$=adsorption rate coefficient ($L\cdot mg^{-1}\cdot min^{-1}$); $x$=bed depth (cm); $u$=linear velocity (cm·min$^{-1}$); and $t$=time (min). Since $\exp(K.N.x/u)$ is usually much greater than unity, this equation can be simplified to:

$$\ln\left(\frac{C_i}{C}-1\right)=\frac{K\cdot N\cdot x}{u}-K\cdot C_i\cdot t \tag{4}$$

Which is commonly used by researchers, because of its convenience in estimating the values of parameters $K$ and $N$ through linear regression either of $\ln[(C_0 / C_i)-1]$ vs $t$ or $t$ vs $x$ when the following rearrangement is adopted:

$$t=\frac{N\cdot x}{C_i\cdot u}-\frac{1}{K\cdot C_i}\cdot\left(\ln\frac{C_i}{C}-1\right) \tag{5}$$

In this rearrangement, $t$ is the time to breakthrough, i.e., the time period required for concentration to reach a predetermined value. For using the last expression as a linear regression model, wastewater is passed through beds of varying depths, keeping constant $C_i$ and $u$, preferably at values similar to those expected to prevail under real conditions at full scale. Alternatively, it can be performed by the aid of at least three columns arranged in series. In such a case, sampling takes place at the bottom of each column and measured for adsorbate concentration, making more frequent measurements when approaching the breakthrough concentration $C$. Finally, the time

at which the effluent reaches this concentration is used as the dependent variable while $x$ plans the role of the independent one. Evidently, the use of such a regression model implies the additional error of measuring the independent variable with less precision in comparison with the dependent. The common error in both models comes from the estimation of concentration from measuring adsorbance although the reference relation/curve has been structured/drawn in the inverse mode, i.e., for predetermined concentrations the corresponding adsorbances have been measured.

In the present work, the model of eq. (17) has been used for parameter values estimation through linear regression to obtain numerical results comparable with corresponding data found for other fixed bed adsorption studies in literature. The non-linear form of this model is:

$$C = \frac{C_i}{1 + Ae^{-rt}} \qquad (6)$$

Where $A = e^{K \cdot N \cdot x / u}$ ; $r = K \cdot C_i$ .

On the other hand, Clark [29] has advanced the Bohart and Adams model [28] by incorporating the parameter $n$ of the Freundlich adsorption isotherm:

$$C = \left[ \frac{C_i^{\,n-1}}{1 + Ae^{-rt}} \right]^{\frac{1}{n-1}} \qquad (7)$$

where $n$=inverse of the slope of the Freundlich isotherm [22]. Finally, the Bohart and Adams model [28] can be reduced for $n$=2 from Clark model [29].

### *3.2. Continuous fixed-bed-column desorption model*

The kinetic equation used for desorption is the following:

$$C = C'_0 \, e^{-k' \cdot t'} \qquad (21)$$

where $C'_0$ is the initial MB concentration of desorption effluent, $k'$ is desorption rate constant assuming first order desorption kinetics and $t'$ is desorption time.

### *3.3. Brine treated*

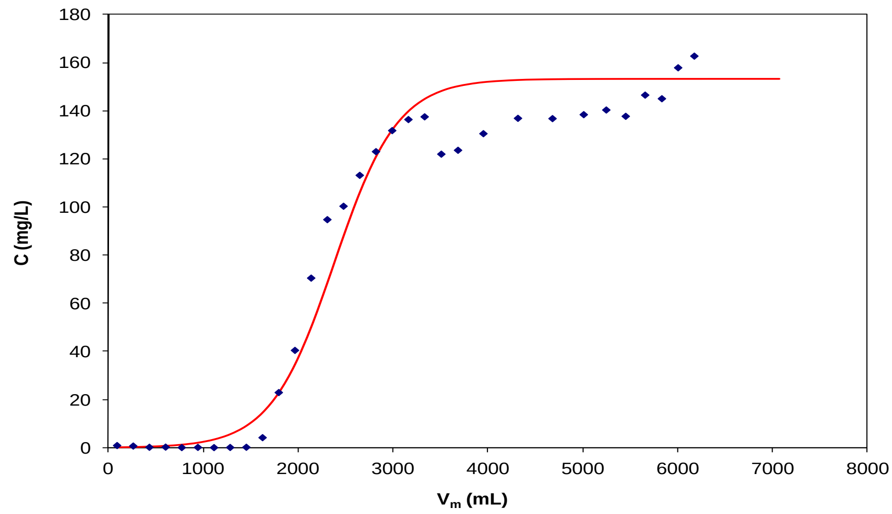
The use of salt brine — a mixture of 23 percent salt and 77 percent water (the carrying capacity of slat in a water solution) — for melting snow and ice was developed in Europe. The mixture is sprayed directly on the road as an anti-icing agent. Although salt brine has the same melting characteristics of regular salt, because it is in brine form, it has the advantage of working immediately and doesn't have the problem of "bounce and scatter" off the road because of its consistency, according to a study of salt brine use by the Vermont Agency of Transportation, Materials and Research Section. The agency found that brine was cost effective to produce, at about $0.10 per gallon. Additionally, other deicing chemicals can be mixed into the salt brine to lower the effective melting temperature. During the study in which experimental test sections of Vermont interstates were treated with salt brine and salt brine mixtures, the agency found that it saved an average of 24 percent of material usage.

Although the data sets were not as extensive as the research team initially thought, the research project was able to produce salt savings of approximately 30 percent and materials cost savings of approximately 30 percent and materials cost savings of approximately 24 percent during the first year of experimentation," according to the Vermont DOT report. If such a cost savings could be projected statewide, the potential savings would be almost $1 million annually. The research team agreed that there is potential for more salt and cost savings as staff becomes more experienced with the technology.

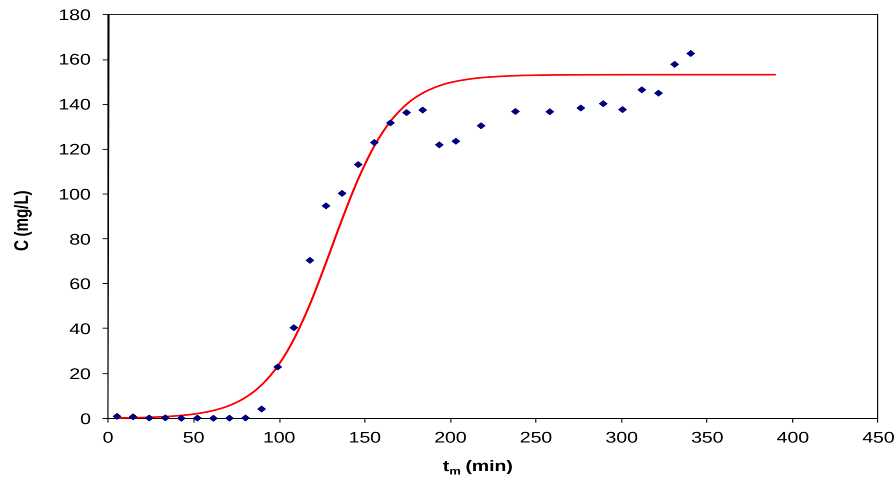
***3.4. Continuous fixed-bed-column models parameters***

Table 1: Fixed Bed Column Systems for spruce modified by brine treatment

| **Concentrated X Times** | **T (oC)** | **t (min)** | **Ci** | **Q (mL/min)** | **x (cm)** | **m (g)** | **N** | **K** | **R** | **qo (mg/g)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 180 | 50 | 153 | 18 | 15 | 20 | 4948 | 0.000353 | -0.9481 | 18.21 |
| 2 | 180 | 50 | 145 | 21 | 15 | 20 | 6975 | 0.000242 | -0.9683 | 25.67 |
| 4 | 140 | 0 | 210 | 21 | 15 | 12.11 | 8461 | 0.000153 | -0.9616 | 51.42 |
| 4 | 160 | 0 | 156 | 21 | 15 | 11.7 | 4304 | 0.000694 | -0.9946 | 27.07 |
| 4 | 160 | 50 | 163 | 21 | 15 | 20 | 5834 | 0.000300 | -0.9662 | 21.47 |
| 4 | 180 | 0 | 162 | 21 | 15 | 11.6 | 6054 | 0.000257 | -0.9744 | 38.41 |
| 4 | 180 | 50 | 151 | 21 | 15 | 20 | 5666 | 0.000444 | -0.9479 | 20.85 |
| 4 | 200 | 0 | 155 | 22 | 15 | 12.3 | 4682 | 0.000866 | -0.9667 | 28.01 |
| 4 | 200 | 50 | 162 | 21 | 15 | 14.6 | 9259 | 0.000132 | -0.9390 | 46.67 |
| 4 | 200 | 50 | 148 | 21 | 15 | 20 | 7713 | 0.000157 | -0.9232 | 28.38 |
| 4 | 220 | 50 | 157 | 21 | 15 | 12 | 5840 | 0.000235 | -0.9863 | 35.82 |
| 4 | 200 | 50 | 160 | 21 | 15 | 20 | 9233 | 0.000181 | -0.9466 | 33.97 |
| 4 | 240 | 50 | 162 | 19 | 15 | 13 | 1358 | 0.000899 | -0.9237 | 7.69 |
| 4 | 240 | 50 | 153 | 21 | 15 | 12 | 451 | 0.000369 | -0.7918 | 2.76 |
| 4 | 240 | 50 | 153 | 21 | 15 | 12 | 451 | 0.000369 | -0.7918 | 2.76 |
| 8 | 180 | 0 | 169 | 21 | 15 | 12 | 4715 | 0.000212 | -0.9565 | 28.92 |
| 8 | 180 | 50 | 159 | 17 | 15 | 17.3 | 7089 | 0.000351 | -0.9211 | 30.16 |
| 8 | 180 | 50 | 141 | 21 | 15 | 20 | 5695 | 0.000259 | -0.9799 | 20.96 |

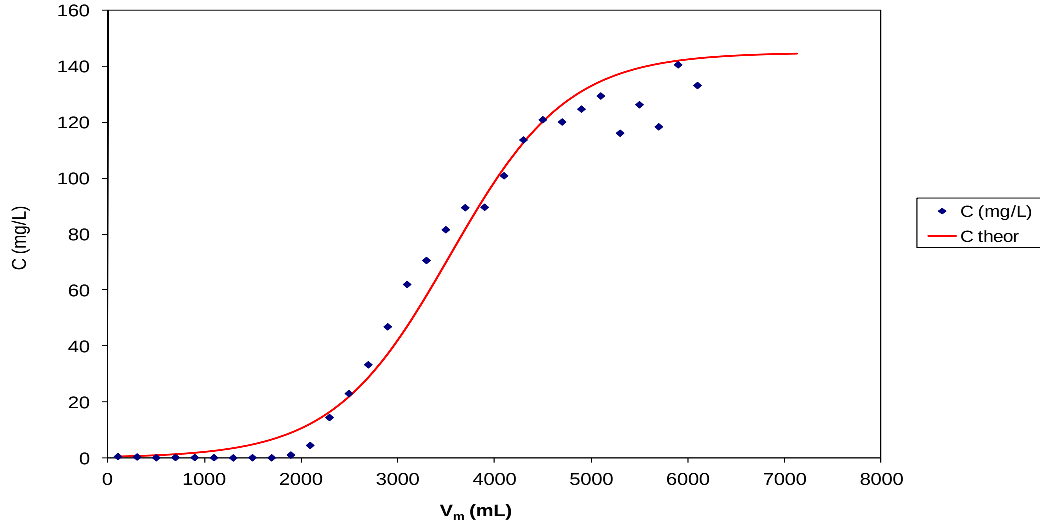



(a)

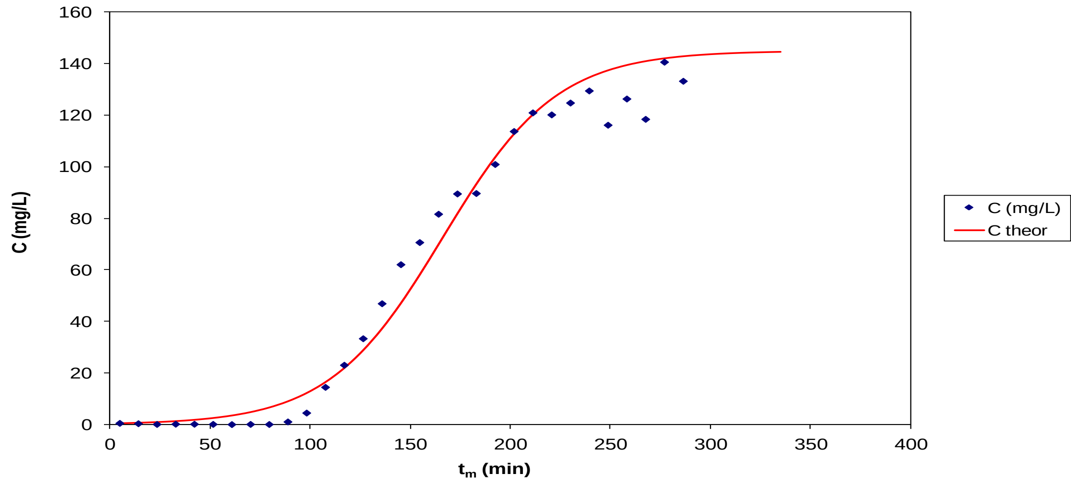



(b)

Fig. 1: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 1 time at 180 $^{o}$C for 50 min.

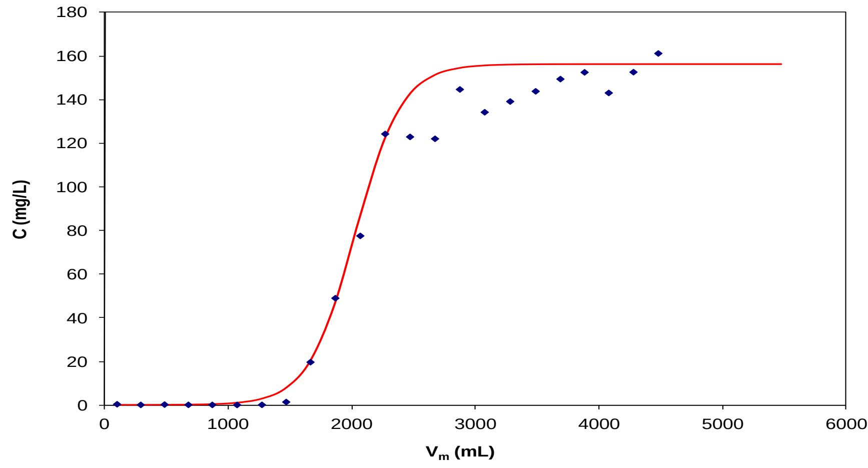



(a)

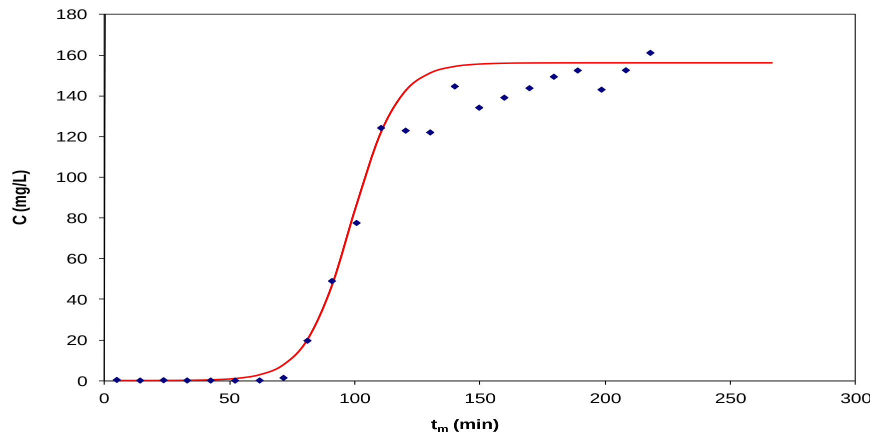



(b)

Fig. 2: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 2 times at 180 $^{o}$C for 50 min.

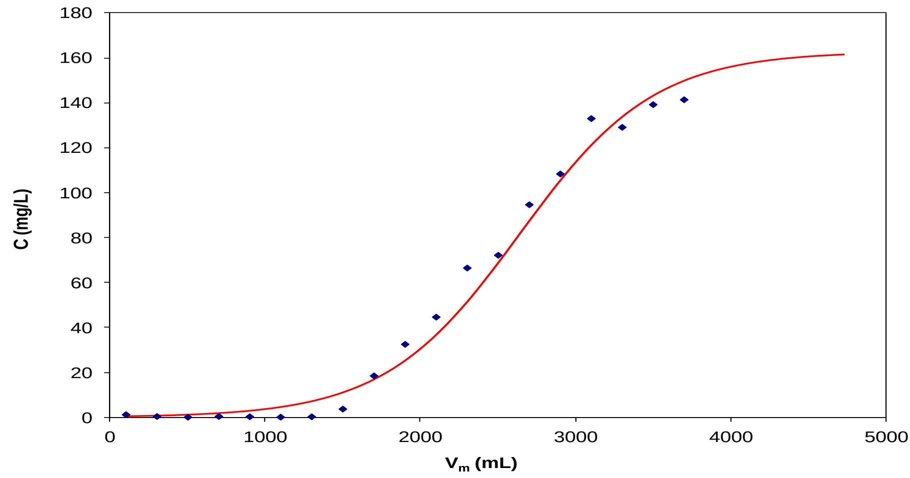



(a)

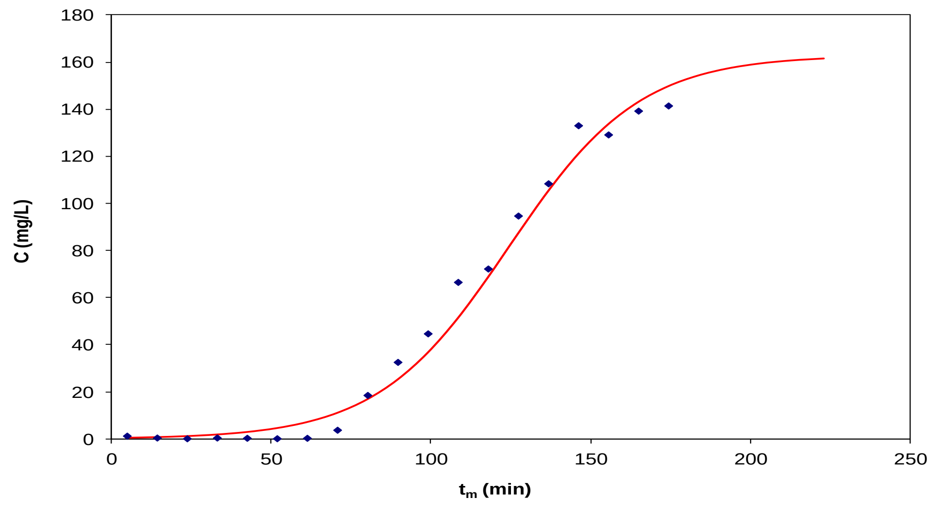



(b)

Fig. 3: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg L$^{-1}$, $Q$=20 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 2 times at 160 $^{o}$C for 0 min.

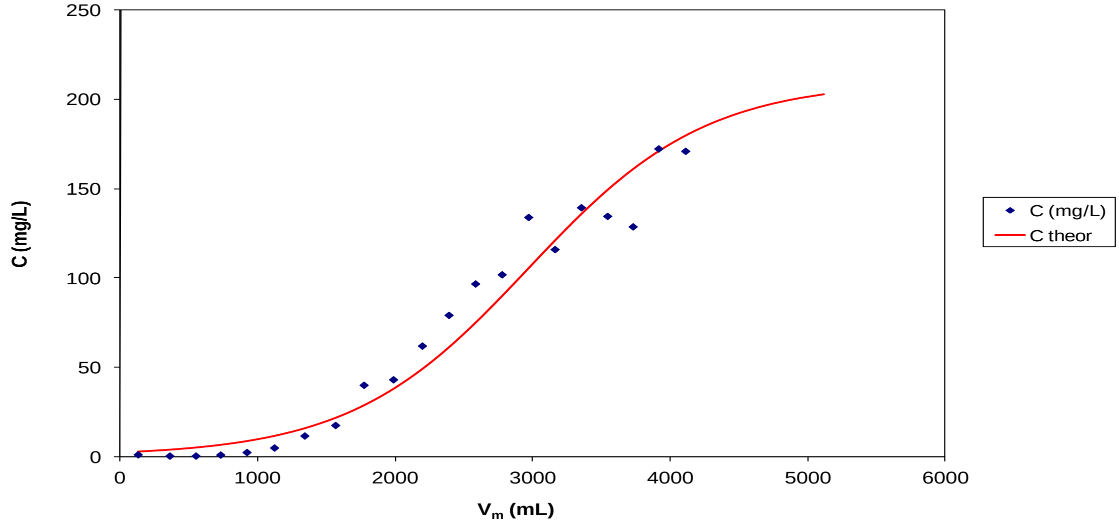



(a)

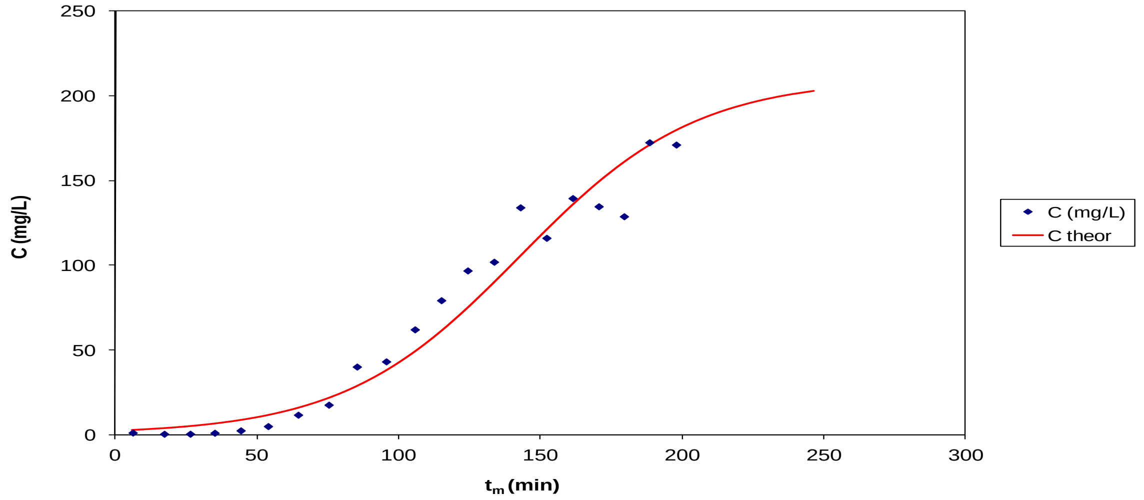



(b)

Fig. 4: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg L$^{-1}$, $Q$=20 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 2 times at 160 $^{o}$C for 50 min.

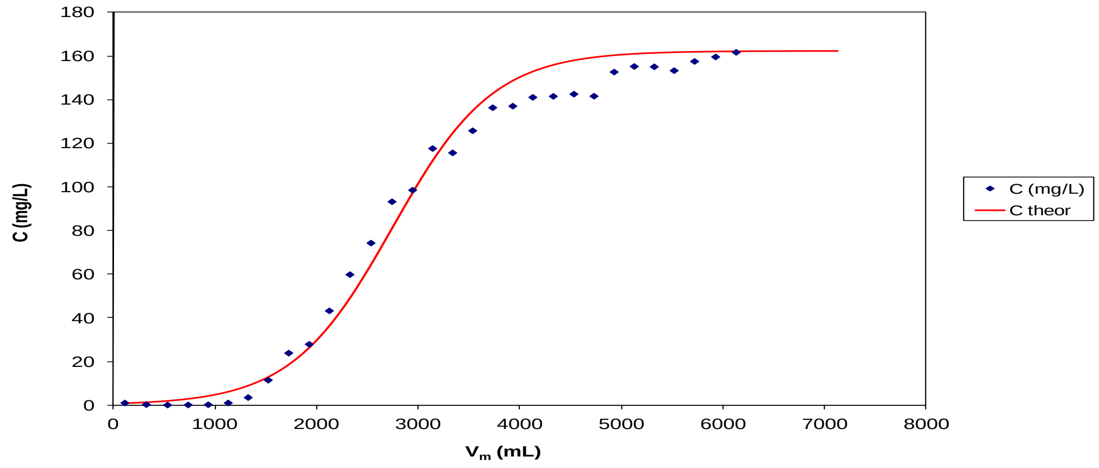



(a)

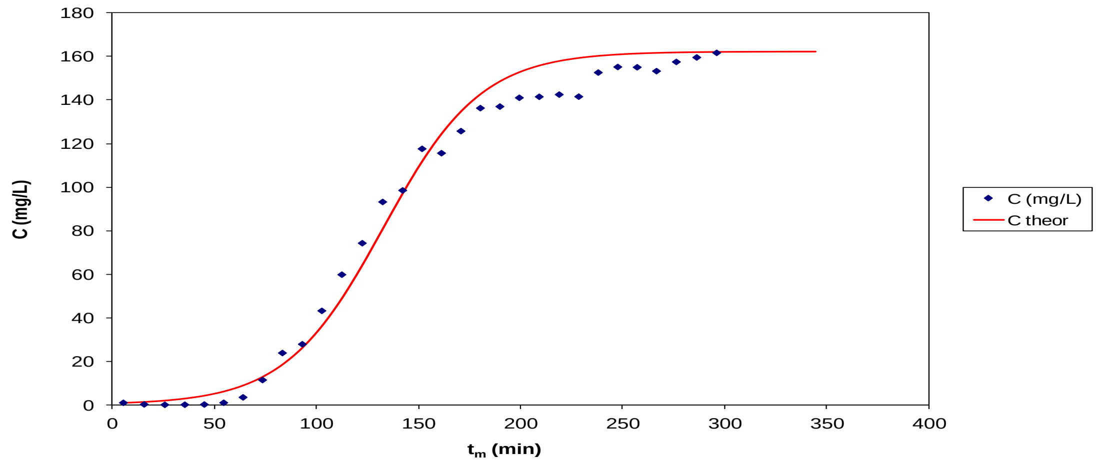



(b)

Fig. 5: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 140 $^{o}$C for 0 min.

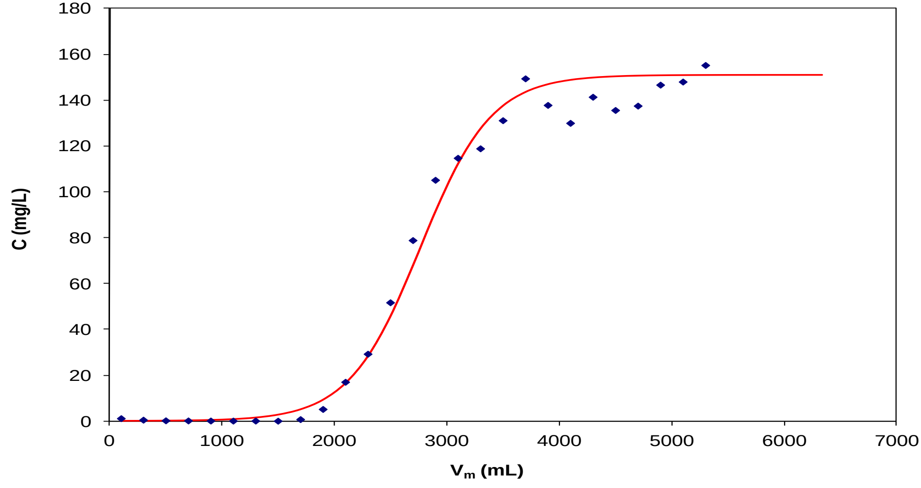



(a)

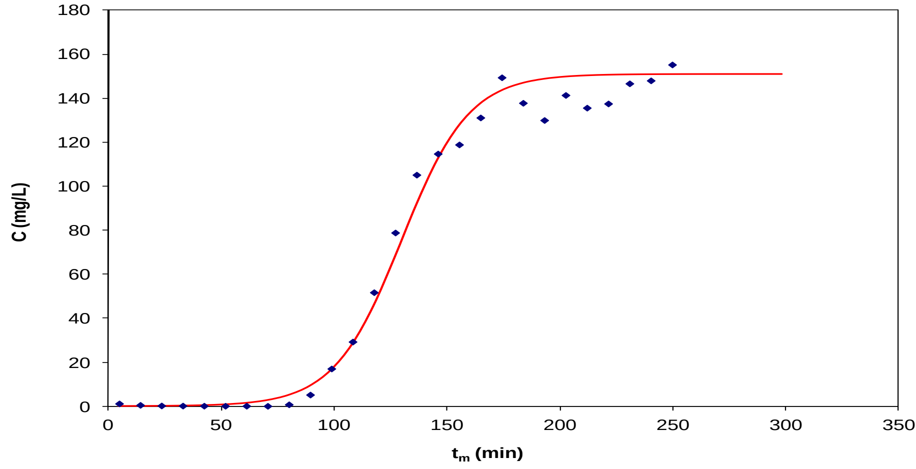



(b)

Fig. 6: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg L$^{-1}$, $Q$=20 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 180 $^{o}$C for 0 min.

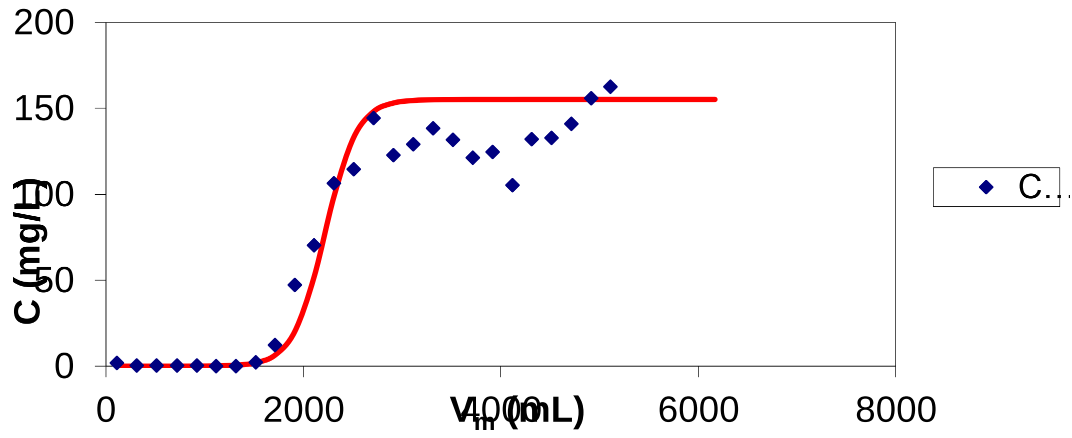



(a)

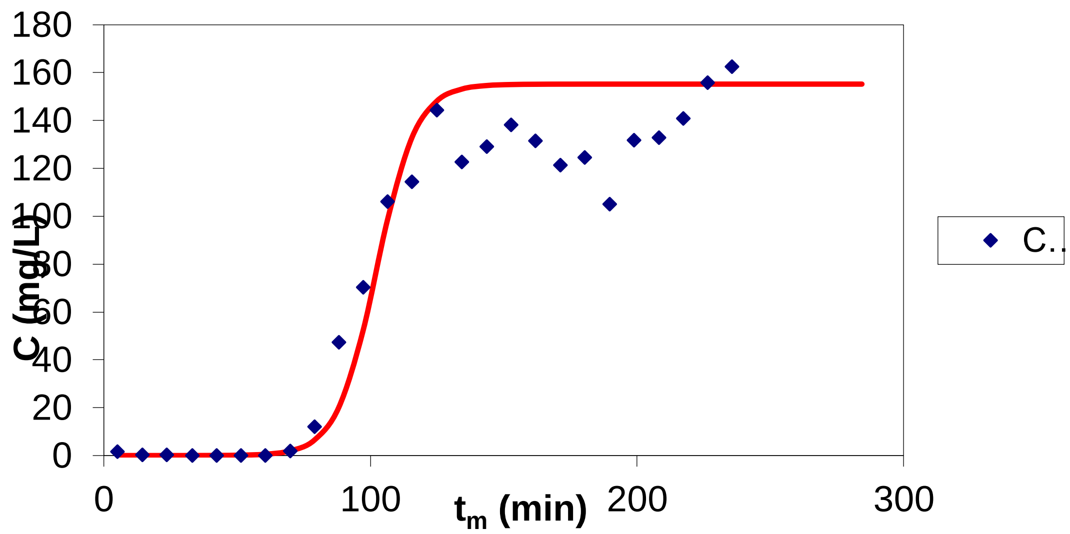



(b)

Fig. 7: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 180 $^oC$ for 50 min.

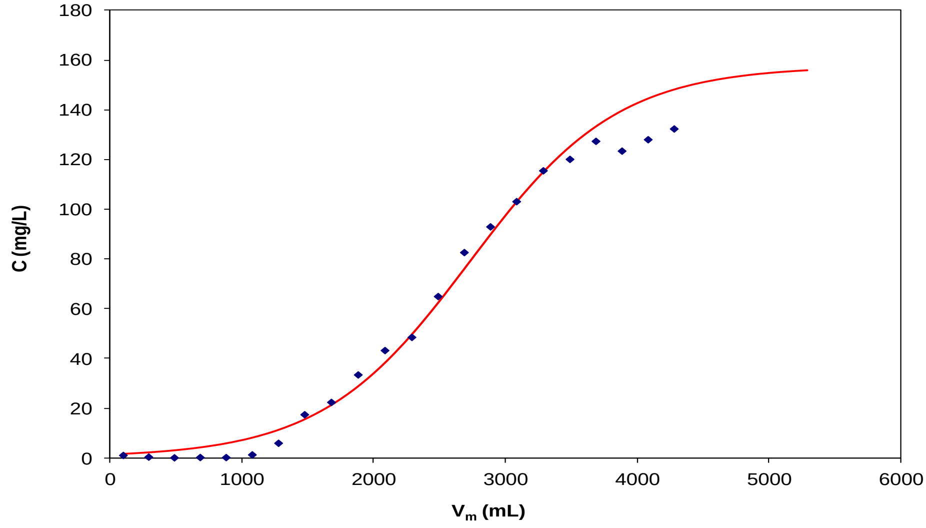



(a)

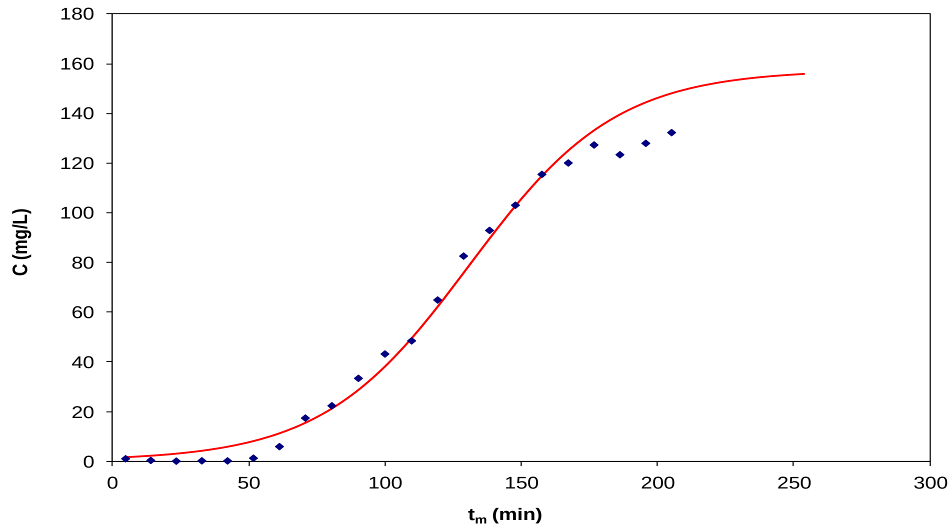



(b)

Fig. 8: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 200 $^{o}$C for 0 min.

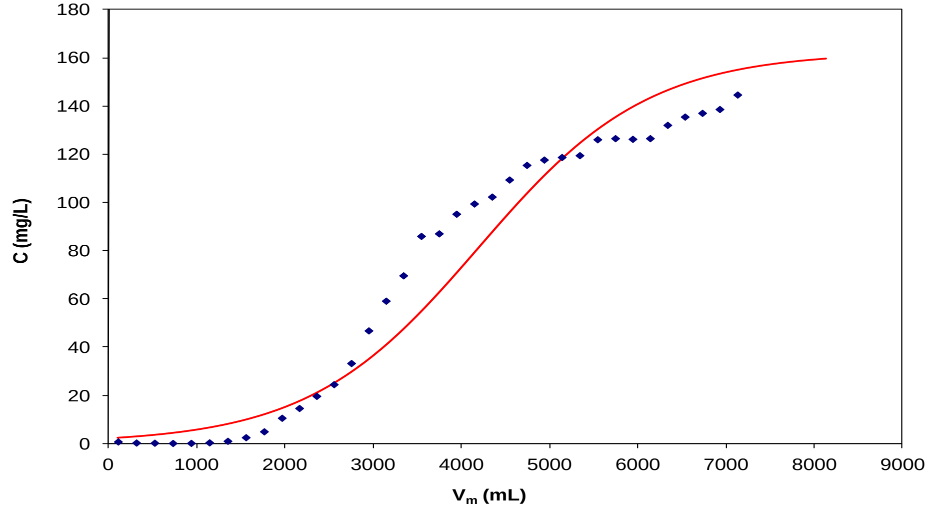



(a)

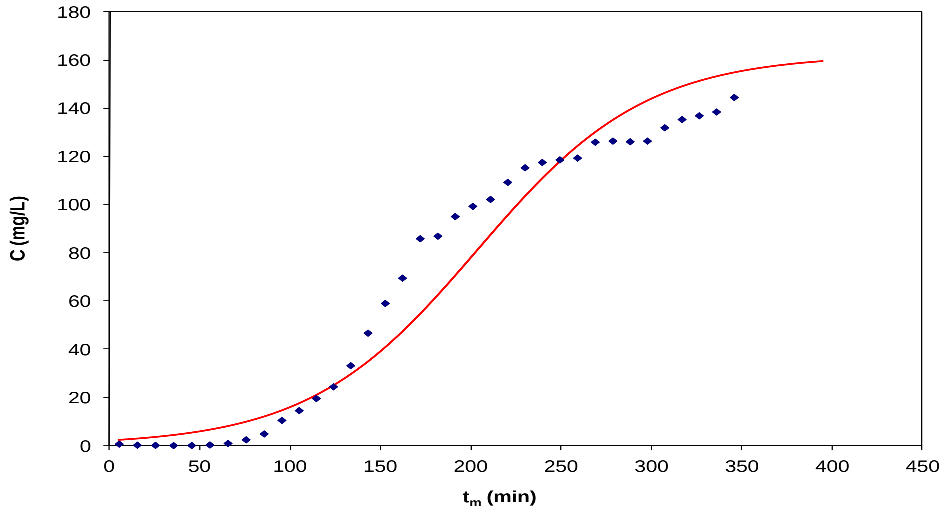



(b)

Fig. 9: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg L$^{-1}$, $Q$=20 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 200 $^{o}$C for 50 min.

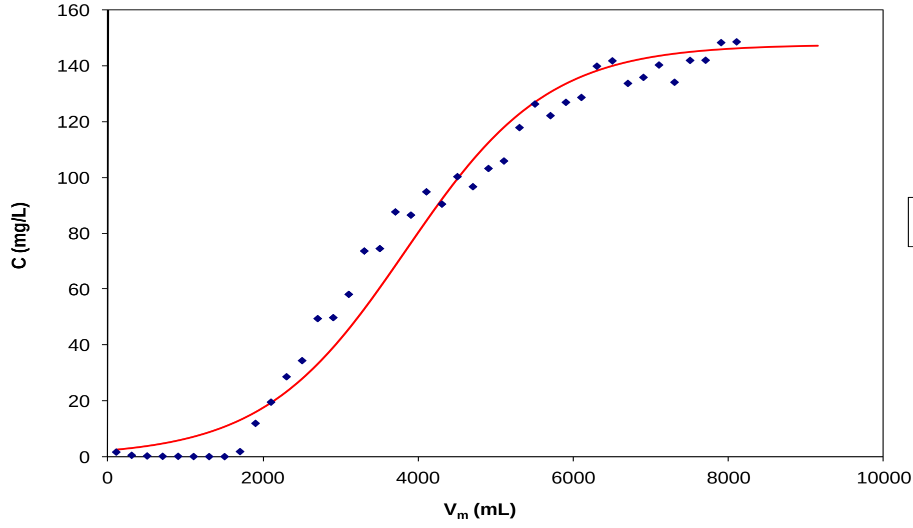



(a)

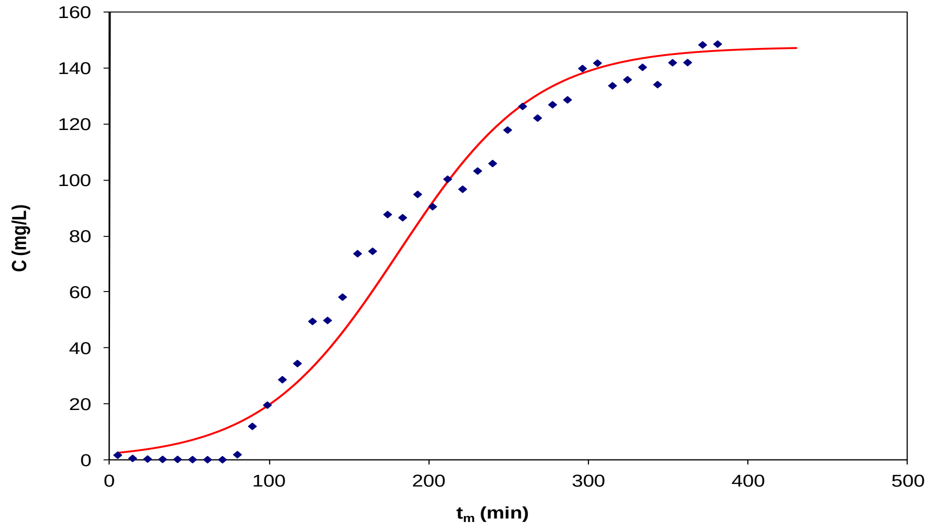



(b)

Fig. 10: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 220 $^{o}$C for 50 min.

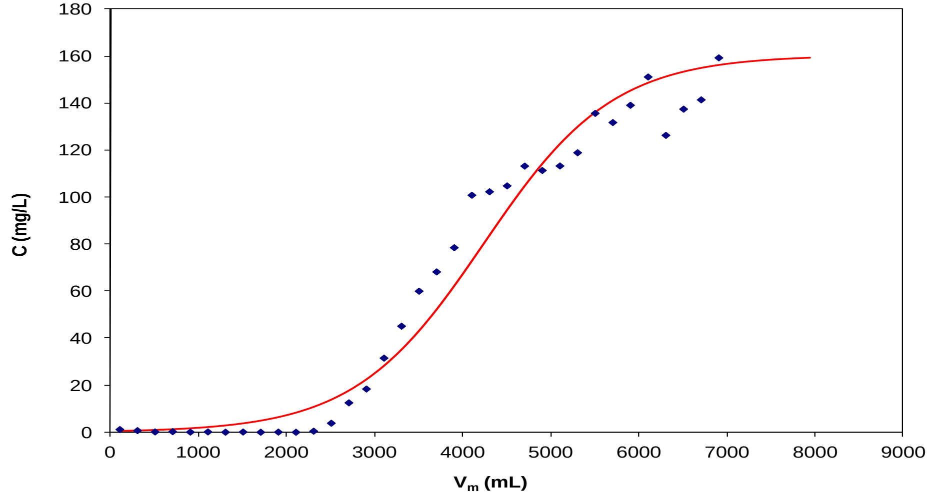



(a)

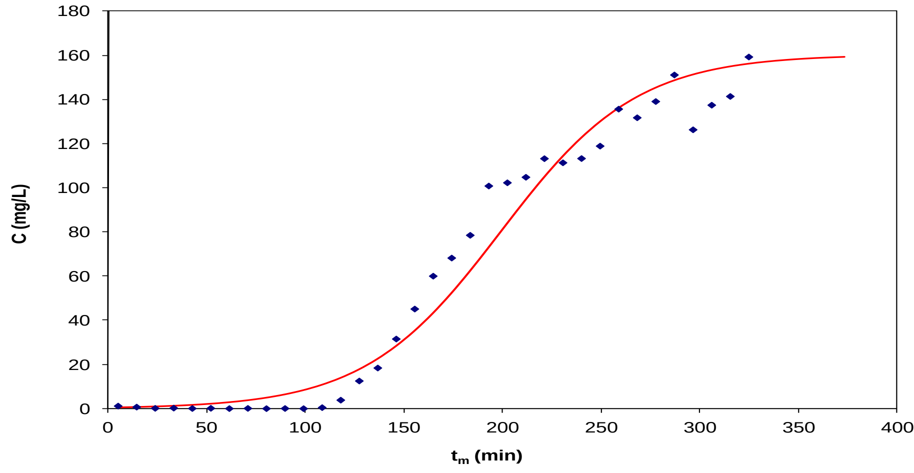



(b)

Fig. 11: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 240 $^{o}$C for 50 min.

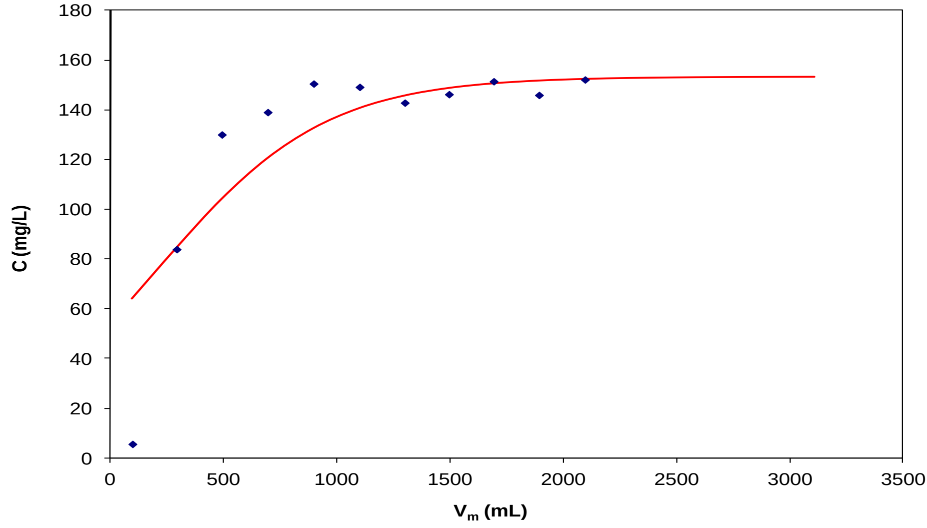



(a)

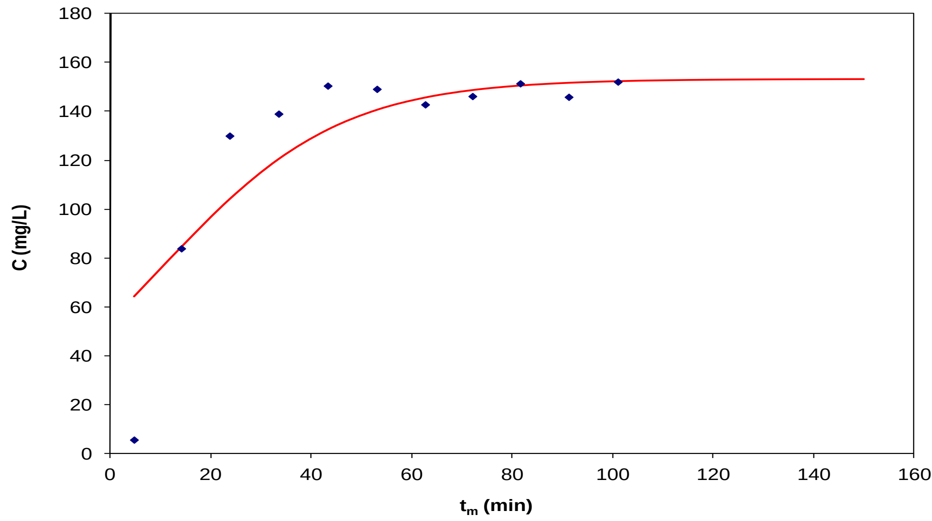



(b)

Fig. 12: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg L$^{-1}$, $Q$=20 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 240 $^{o}$C for 50 min (repeatability).

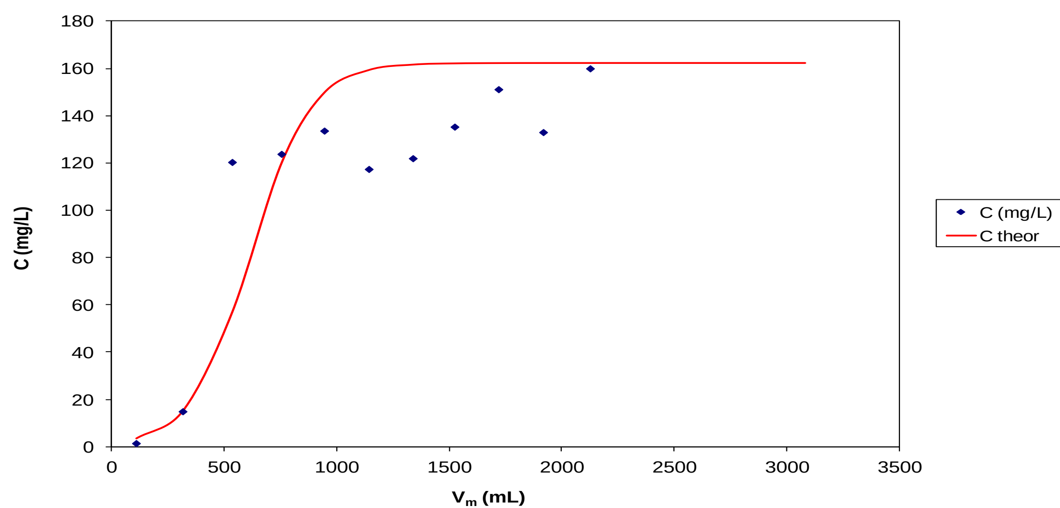



(a)

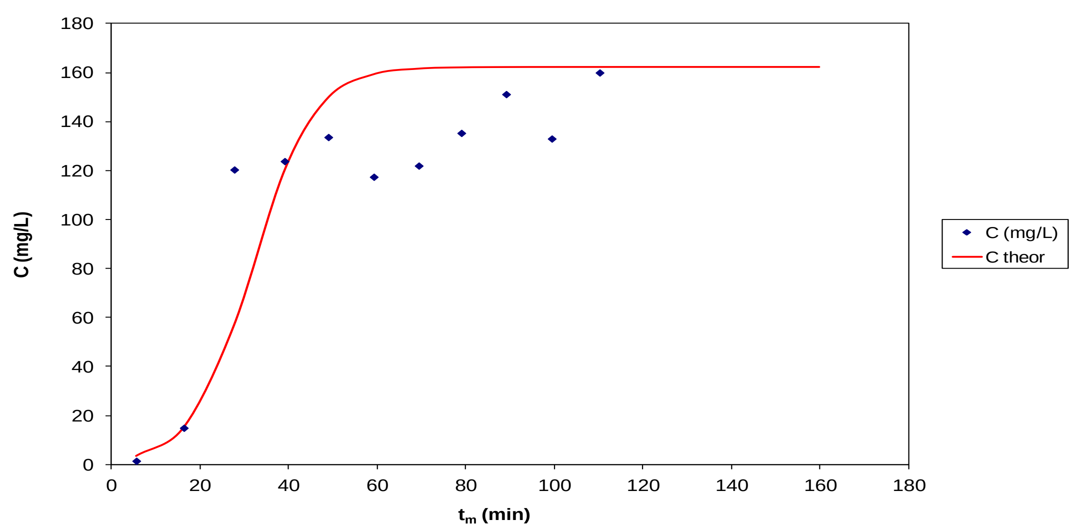



(b)

Fig. 13: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 240 $^{o}$C for 50 min.

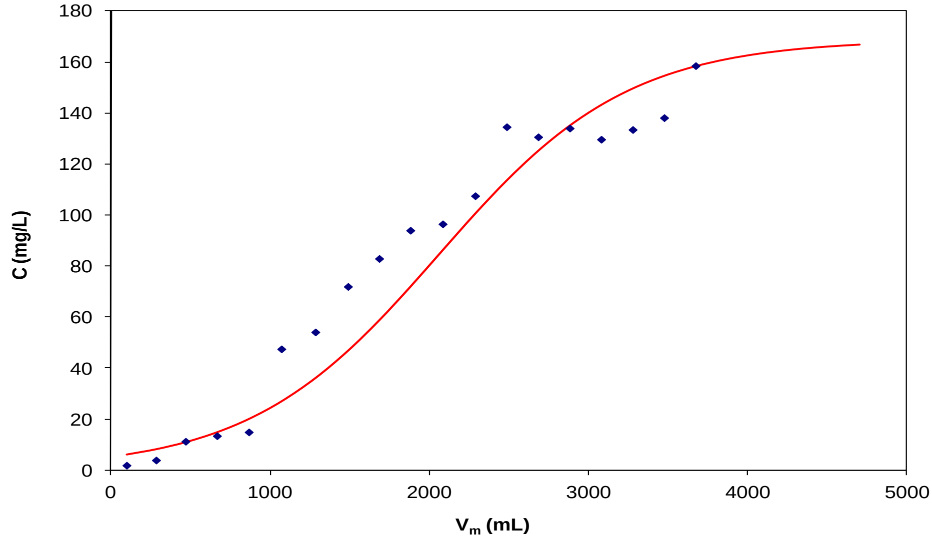



(a)

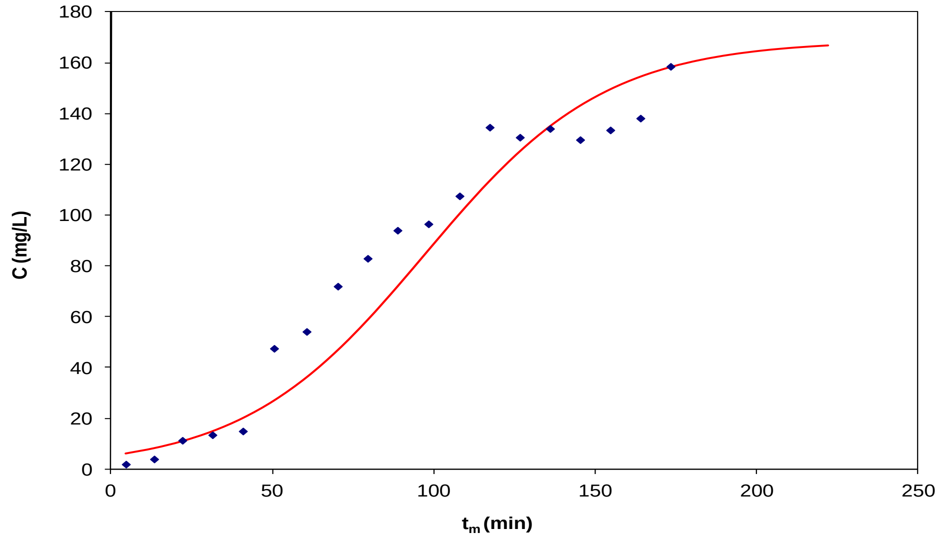



(b)

Fig. 14: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg L$^{-1}$, $Q$=20 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 240 $^{o}$C for 50 min (repeatability).

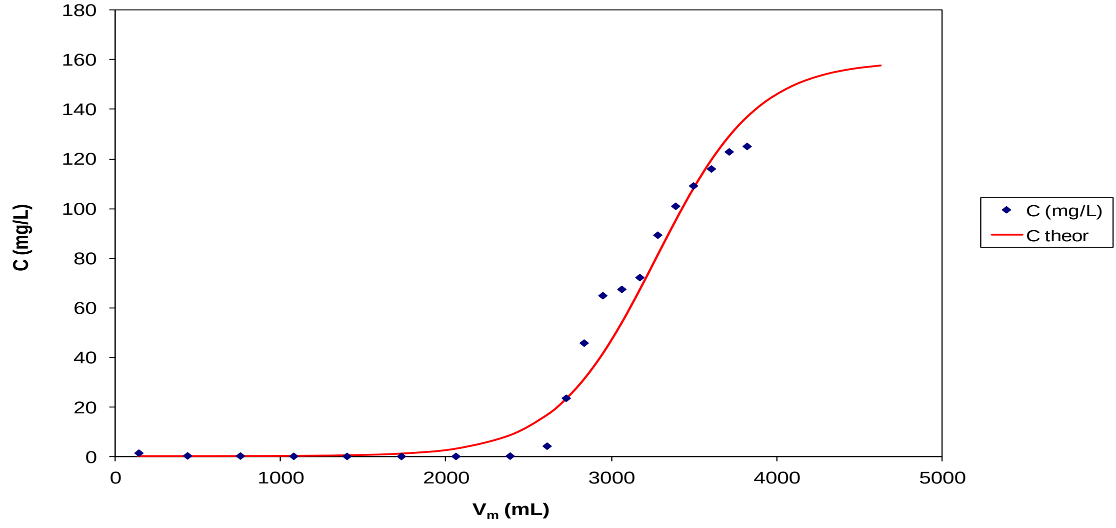



(a)

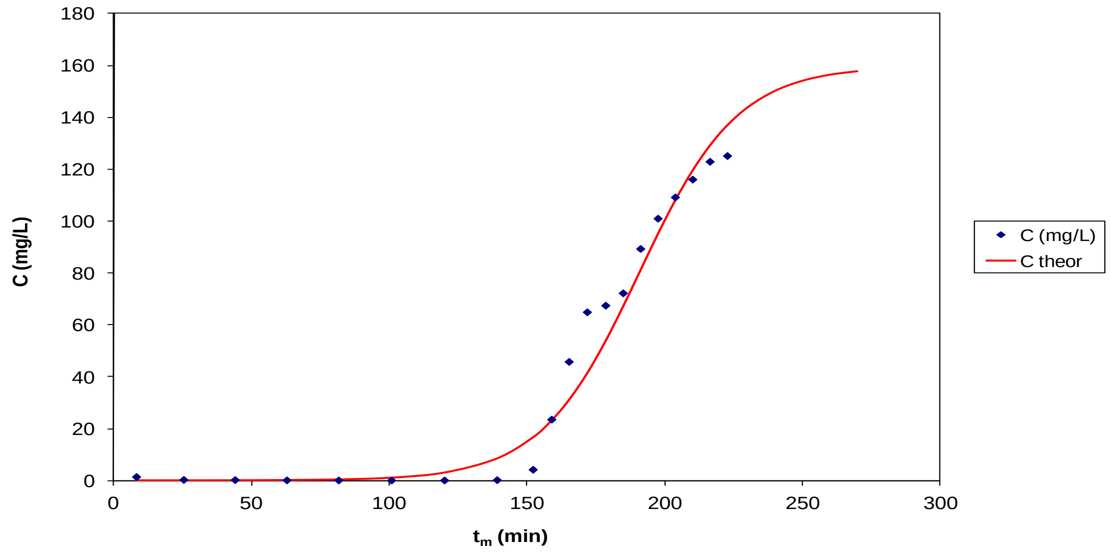



(b)

Fig. 15: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 8 times at 180 $^{o}$C for 0 min.

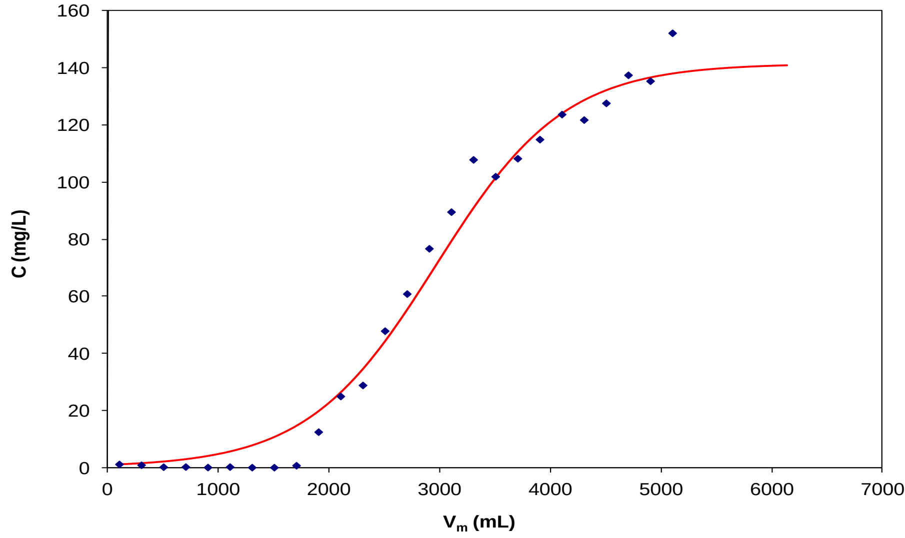



(a)

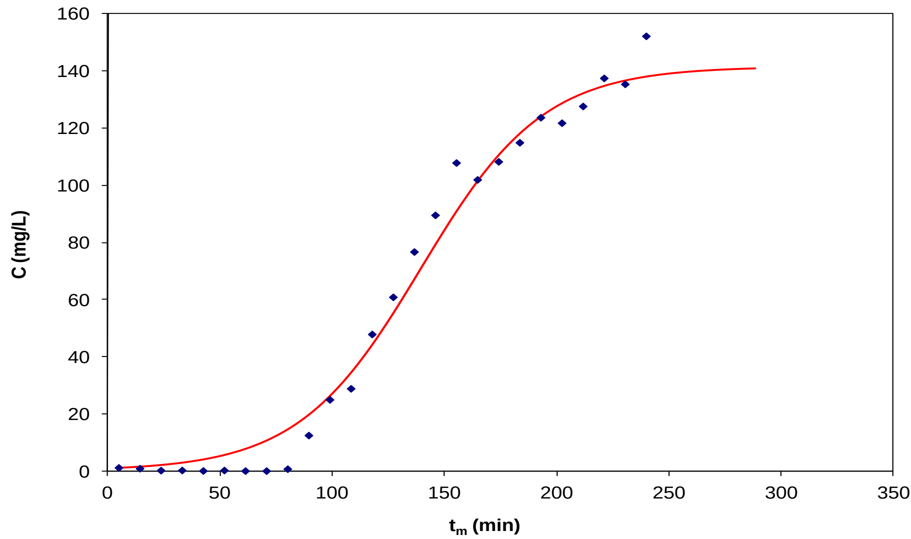



(b)

Fig. 16: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg L$^{-1}$, $Q$=20 mL min$^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 8 times at 180 $^{o}$C for 50 min.




(a)




(b)

Fig. 17: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; $x$=15cm, $C_i$=160 mg $L^{-1}$, $Q$=20 mL $min^{-1}$, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 8 times at 180 $^{o}$C for 50 min (repeatability).

## *4. References*

[1] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, J. Hazard. Mater. 177 (2010) pp. 70–80

[2] A.M. El-Sayed, V. Mitchell, L-A. Manning, L. Cole, and D.M. Suckling, New sex pheromone blend for the lightbrown apple moth, Epiphyas postvittana, J. Chem. Ecol., 37 (2011) pp. 640-646

[3] S. Altenor, M.C. Ncibi, E. Emmanuel, S. Gaspard, Textural characteristics, physiochemical properties and adsorption efficiencies of Caribbean alga Turbinaria turbinata and its derived carbonaceous materials for water treatment application, Biochem. Eng. J. l 67 (2012) pp. 35– 44

[4] T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jiao, G. Yang, Z. Wang, Y. Xia, W. Zhang, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by grapheme, Colloids and Surf. B: Biointerfaces. 90 (2012) pp. 197– 203

[5] Z.A. Al-Anber, M.A. Al-Anber, M. Matouq, O. Al-Ayed, N.M. Omari, Defatted Jojoba for the removal of methylene blue from aqueous solution: Thermodynamic and kinetic studies, Desalination 276 (2011) pp. 169–174

[6] M. Malekbala, S. Hosseini, S.K. Yazdi, S. Masoudi Soltani, The study of the potential capability of sugar beet pulp on the removal efficiency of two cationic dyes, Chem. Eng. Res. Des. 90 (2012) pp.704–712

[7] S.K. Theydan, M.J. Ahmed, Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl3 activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, J. Anal. Appl. Pyrol. 97 (2012) pp. 116–122

[8] M.J. Ahmed, S.K. Dhedanb, Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, Fluid Phase Equilibr. 317 (2012) pp. 9–14

[9] W.E. Oliveira, A.S. Franca, L.S. Oliveira, S.D. Rocha, Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, J. Hazard. Mater.152 (2008) pp. 1073–1081

[10] A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M. Bencheikh Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux, Carbons prepared from coffee grounds by $H_3PO_4$ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. J. Hazard. Mater. 175 (2010) pp. 779–788

[11] M.H. Baek, C.O. Ijagbemi, O. Se-Jin, D.S. Kim, Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean, J. Hazard. Mater. 176 (2010) pp. 820–828

[12] G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, A.Ch. Mitropoulos, Removal of dyes from aqueous solutions with untreated biomass as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach, Chem. Eng. J. (2012) pp. 189– 190, 148– 159

[13] H.M.F. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, Zeitschrift für Physikalische, Chemie.57 (1906) pp. 385-471

[14] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am. Chem.Soc. 38 (1916) pp. 2221-2295

[15] R. Sips, Structure of a catalyst surface, J. Chem. Phys.16 (1948) pp.490-495

[16] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar 24 (1898) pp.1-39

[17] Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. McKay, Kinetics of pollutants sorption by biosorbents: review, Sep. Purif. Methods. 29 (2000) pp. 189-232

[18] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89 (1963) pp.31–60

[19] G. Bohart, E.N. Adams, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, J. Am. Chem. Soc. 42 (1920) pp. 523–544

[20] R.M. Clark, Modeling TOC removal by GAC: The general logistic function, J. Am. Wat. Works Assoc. 79 (1987) pp. 33-37

[21] M. Zhao, J.R. Duncan, R.P. Van Hille, Removal and recovery of zinc from solution and electroplating effluent using *Azolla filiculoides*, Water Res. 33 (1999) pp. 516–1522

[22] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Cr (VI) adsorption by waste acorn of Quercus Ithaburensis in fixed beds: prediction of breakthrough curves, Y. abali, Chem. Eng. J. 119 (2006) pp. 61–68

[23] V. Vinodhini, Nilanjana Das,Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust. Desalination 264 (2010) pp. 9–14

[24] F. Batzias, D. Sidiras, E. Schroeder, C. Weber, Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems, Chem. Eng. J. 148 (2009) pp. 459–472

[25] F. Batzias, D. Sidiras, E. Schroeder, C. Weber, Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems, Chem. Eng. J. 148 (2009) pp. 459–472

[26] W. Zhang, H. Yang, L. Dong, H. Yan, H. Li, Z. Jiang, X. Kan, A. Li, R. Cheng, Efficient removal of both cationic and anionic dyes from aqueous solutions using a novel amphoteric straw-based adsorbent, Carbohyd. Polym. 90 (2012) pp. 887– 893

[27] M.A. Ahmad, N.K. Rahman, Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon, Chem. Eng. J. 170 (2011) pp. 154–161

[28] A.S. Franca, L.S. Oliveira, M.E. Ferreira, Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, Desalination 249 (2009) pp. 267–272

[29] L. Wang, Z. Huang, M. Zhang, B. Chai, Adsorption of methylene blue from aqueous solution on modified ACFs by chemical vapor deposition, Chem. Eng. J. (2012) pp. 189– 190, 168– 174

[30] M.U. Dural, L. Cavas, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Posidonia oceanica (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies, Chem. Eng. J. 168 (2011) pp. 77–85

## ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΠΟΡΡΙΠΤΟΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Προσρόφηση είναι το χημικό φαινόμενο κατά το οποίο διάφορες επιφάνειες στερεών σωμάτων συγκρατούν ξένες ουσίες από υγρά. Η επιφάνεια που συγκρατεί τις ουσίες λέγεται προσροφητικό μέσο (absorbent), ενώ η συγκρατούμενη ουσία λέγεται προσροφούμενη ουσία (absorbate). Πολλά στερεά σώματα χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση διαφόρων προσμίξεων από υγρά. Τα κοινά προσροφητικά μέσα έχουν κατά κανόνα μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, ενώ τα πιο γνωστά από αυτά είναι το πυρίτιο (silica gel), το ενεργό αλουμίνιο ή ενεργή αλουμίνα (activated alumina) και ο ενεργός άνθρακας (activated carbon). Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ευρύτατα σαν προσροφητικό μέσο στη διαδικασία καθαρισμού του νερού και στις αντιασφυξιογόνες μάσκες.

Το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε αρχικά στις επιφάνειες στερεών ουσιών, οι οποίες είναι πηγές ελκτικών δυνάμεων, γιατί τα άτομά τους συνορεύουν μονόπλευρα με τα ομοειδή άτομα του πλέγματος του στερεού. Κατά αυτό τον τρόπο όμως δημιουργούνται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια του στερεού, η οποία μπορεί να συγκρατεί ξένα μόρια ή άτομα πολύ ισχυρά. Αργότερα το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε και σε υγρές επιφάνειες, οι οποίες όμως συγκρατούν ξένες ουσίες με λιγότερη δύναμη από ότι οι στερεές.

Το φαινόμενο της προσρόφησης συχνά συγχέεται με αυτό της απορρόφησης, οπότε θα ήταν σκόπιμο να διευκρινίσουμε την διαφορά μεταξύ των δυο φαινομένων. *Απορρόφηση* λέγεται το φαινόμενο κατά το οποίο τα μόρια της ξένης ουσίας εισέρχονται (διεισδύουν) ανάμεσα στα μόρια του απορροφητικού μέσου. Η *προσρόφηση* αντιθέτως είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο, αφού η προσροφούμενη ουσία συσσωρεύεται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Στην πραγματικότητα το φαινόμενο της προσρόφησης δε συμβαίνει αυτούσιο, αλλά πάντα συνοδεύεται και από το φαινόμενο της απορρόφησης σε μικρά επίπεδα

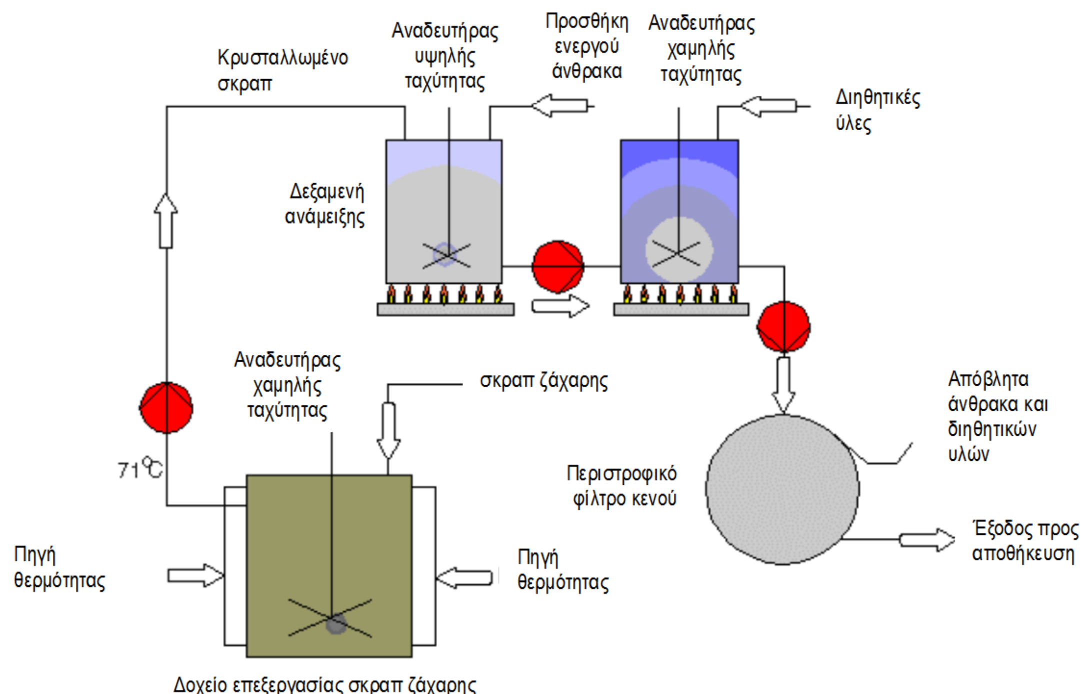
Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι γενικό και παρατηρείται σε πάρα πολλές περιπτώσεις, κυριότερες από τις οποίες είναι οι εξής:

<u>Προσρόφηση ατμών και αερίων από στερεά:</u>

Η συστηματική μελέτη του φαινομένου αυτού οδήγησε στην ανακάλυψη του ενεργού άνθρακα ως απορροφητικού μέσου μεγάλης ικανότητας και την χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιογόνες μάσκες.

Προσρόφηση ουσιών σε διαλύματα από στερεά:

Η προσρόφηση αυτή διακρίνεται σε τρεις υποκλάδους και συγκεκριμένα τη θετική, την αρνητική και την ουδέτερη προσρόφηση.




**Εικόνα 1.** *Τυπικό διάγραμμα διεργασιών για την επεξεργασία σκραπ (καταλοίπων) ζάχαρης.*

Προσρόφηση ουσιών από υγρά:

Το παραπάνω φαινόμενο δεν είναι τόσο διαδεδομένο (τουλάχιστον στην βιομηχανία) όσο αυτό της προσρόφησης ουσιών από στερεά, αφού όπως έχει προαναφερθεί στην προσρόφηση ουσιών από στερεά αναπτύσσονται σαφέστερα μεγαλύτερες δυνάμεις.

Όταν ένα διάλυμα έρχεται σε επαφή με ένα στερεό προσροφητικό μέσο, μόρια της προσροφούμενης ουσίας μεταφέρονται από το υγρό στο στερεό, μέχρι που η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα να έρθει σε ισορροπία την προσροφούμενη ουσία στο στερεό. Η στοιχειώδης ισορροπία, σε μια δοσμένη θερμοκρασία, συνήθως αντιπροσωπεύεται από μια ισόθερμη προσρόφηση η οποία είναι η σχέση ανάμεσα στην προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας στερεού και στην συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου στο διάλυμα. Επειδή δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα μια εξίσωση για την περιγραφή όλων των μηχανισμών και των

σχημάτων της ισόθερμης προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής του φαινομένου τα οποία αναφορικά είναι τα εξής:

- Η ισόθερμη του Langmuir για την προσρόφηση ενός προσροφητικού μέσου από υγρό διάλυμα.
- Η εξίσωση των Brunauer-Emmett-Teller (BET) που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαστρωματική προσρόφηση.
- Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich για τα αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις. Συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα.

Για αραιά διαλύματα η ισόθερμη προσρόφησης του Freundlich μπορεί να γραφτεί ως:

$$q = K_F \cdot C^{\frac{1}{n}} \qquad (1)$$

όπου q = mg/g του προσροφούμενου υλικού, C =mg/L της προσροφούμενης ουσίας και n,$K_F$ είναι σταθερές. Η εξίσωση (1) περιγράφει τις συνθήκες ισορροπίας.

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n}\log C_e \qquad (2)$$

Η ισόθερμη προσρόφησης του Langmuir (1916) μπορεί να γραφτεί ως:

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m}\right)\cdot\left(\frac{1}{C_e}\right) \qquad (3)$$

όπου $K_L$ η σταθερά Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης(L/mg) και $q_m$ η ποσότητα της χρωστικής που απορροφάται (mg/g) όταν αποκαθίσταται ισορροπία.

Οι εφαρμογές της προσρόφησης είναι σημαντικότατες. Παρακάτω περιγράφονται ορισμένες από τις πιο διαδεδομένες:

- ♦ Χρησιμοποιώντας το φαινόμενο της προσρόφησης μπορούμε να επιτύχουμε υψηλό κενό σε περιπτώσεις χαμηλής θερμοκρασίας κατά τις οποίες η προσρόφηση αερίων από στερεά είναι έντονη. Αναφορικά, το κενό που μπορούμε να επιτύχουμε είναι της τάξης των $10^{-7}$ mmHg.
- ♦ Μια επίσης πολύ σημαντική εφαρμογή της προσρόφησης είναι ο διαχωρισμός μίγματος αερίων από ορισμένη προσροφητική ουσία, που παρουσιάζει ξεχωριστή ικανότητα προσρόφησης για κάθε αέριο. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να διαχωρίσουμε τα ευγενή αέρια, καθώς τη γκαζολίνη και τα εξάνια από το πετρέλαιο.

- Μια από τις κυριότερες εφαρμογές της προσρόφησης είναι και η χρωματογραφία.
- Τέλος, άλλη μια εφαρμογή είναι ο καθαρισμός του νερού χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό μέσο τον ενεργό άνθρακα, καθώς και η χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιογόνες μάσκες, για την προστασία από τοξικά αέρια.

Η λειτουργία της προσρόφησης είναι ευρύτατα διαδεδομένη στη βιομηχανία. Μετά την διαδικασία της προσρόφησης το προσροφητικό μέσο είναι δυνατόν να πεταχθεί ύστερα από μια χρήση. Πρακτικά, όμως, τα οικονομικά της διαδικασίας κάνουν απαραίτητη την αναγέννηση του προσροφητικού μέσου με απώτερο σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του. Στη βιομηχανία, ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιείται κατά κανόνα ο ενεργός άνθρακας (Εικόνα 1) ο οποίος μπορεί να αναγεννηθεί είτε χημικά είτε θερμικά.

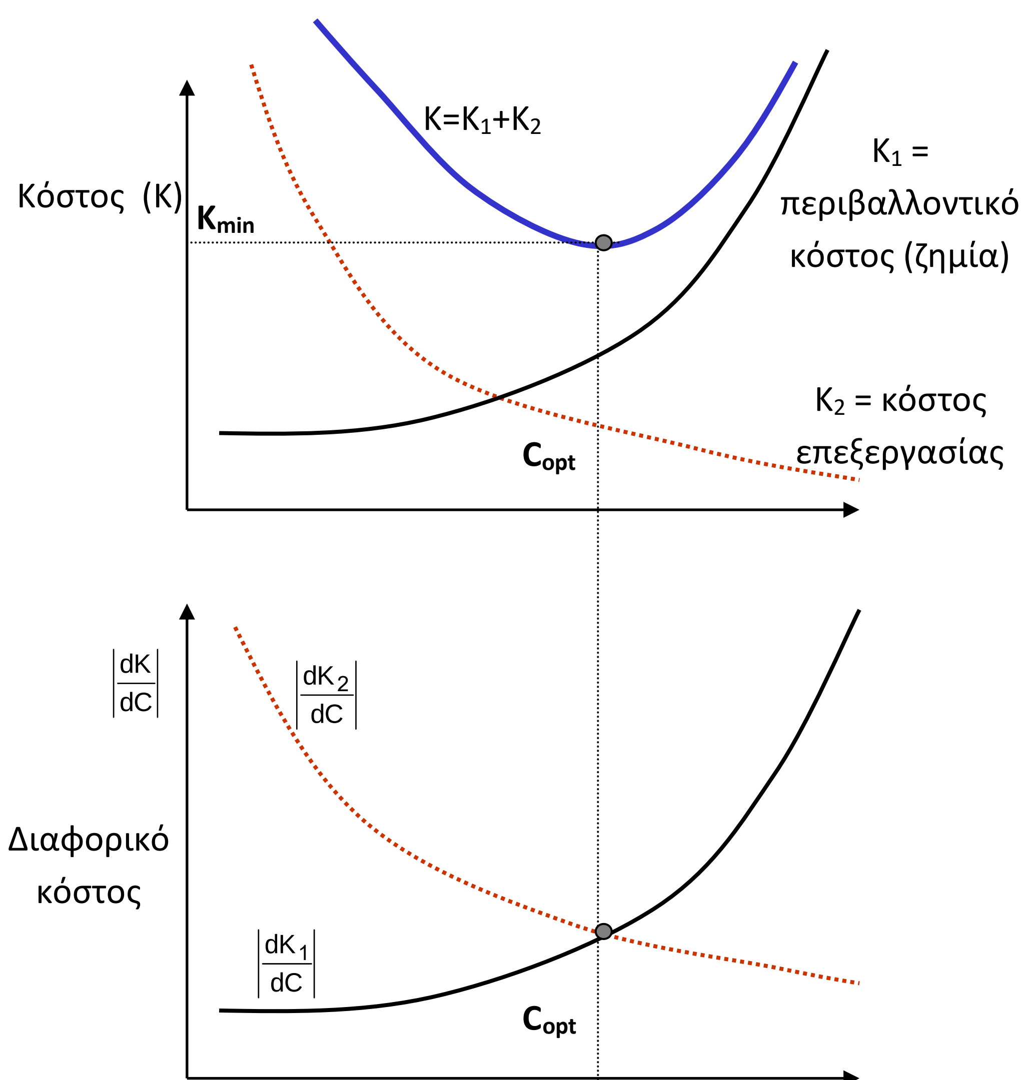
(α) Στη χημική αναγέννηση, ο ενεργός άνθρακας έρχεται σε επαφή με χημικά που αποσυνθέτουν ή οξειδώνουν τα ξένα σώματα που προσροφήθηκαν. Η χημική αναγέννηση είναι μόνο μερικώς δραστική στο να ξαναδίνει την ικανότητα της προσρόφησης στον ενεργό άνθρακα και επομένως χρησιμοποιείται ελάχιστα.

(β) Η θερμική διαδικασία αναγέννησης του ενεργού άνθρακα έχει τρία κύρια βήματα:

- Την εξάτμιση του νερού κοντά στους 100 ºC
- Το ψήσιμο του ενεργού άνθρακα σε θερμοκρασίες έως 800 ˚C
- Την ενεργοποίησή του μεταξύ 800 ˚C και 950 ˚C.

Οι απώλειες του άνθρακα, κατά την διάρκεια της θερμής αναγέννησής κυμαίνονται συνήθως από 5-10% της ποσότητάς του. Επομένως με αυτή την μέθοδο επιτυγχάνεται μείωση των εξόδων της διαδικασίας της προσρόφησης.

**Προσδιορισμός της βέλτιστης συγκέντρωσης χρωστικής στα επεξεργασμένα απόβλητα βαφείου**




---

$$\frac{dK_t}{dC} = \frac{d(K_1 + K_2)}{dC} = 0 \Rightarrow \frac{dK_1}{dC} + \frac{dK_2}{dC} = 0 \Rightarrow \frac{dK_1}{dC} - \left(-\frac{dK_2}{dC}\right) = 0$$

$$\frac{dK_2}{dC} < 0 \qquad \left|\frac{dK_1}{dC}\right| - \left|\frac{dK_2}{dC}\right| = 0 \Rightarrow \left|\frac{dK_1}{dC}\right| = \left|\frac{dK_2}{dC}\right|$$

Παρατήρηση:

Το βέλτιστο (optimum) βρίσκεται στο σημείο τομής των καμπυλών του διαφορικού κόστους.
Απόδειξη:

**Εξοπλισμός – υλικά**

- H2O και Methylene blue
- 0,5 gr πριονίδι ανά φιάλη
- 1η Φιάλη: O ml H2O και 500 ml Methylene blue
- 2η Φιάλη: 150 ml H20 και 350 ml Methylene blue
- 3η Φιάλη: 250 ml H2O και 250 ml Methylene blue
- 4η Φιάλη: 350 ml H2O και 150 ml Methylene blue
- 5η Φιάλη: 400 ml H2O και 100 ml Methylene blue
- 6η Φιάλη: 450 ml H2O και 50 ml Methylene blue
- 7η Φιάλη: 455ml H2O και 45 ml Methylene blue
- 8η Φιάλη: 465 ml H2O και 35 ml Methylene blue
- 9η Φιάλη: 475 ml H2O και 25 ml Methylene blue
- 1Oη Φιάλη: 485 ml H2O και 15 ml Methylene blue
- 11 η Φιάλη: 490 ml H2O και 10 ml Methylene blue
- 12η Φιάλη: 495 ml H2O και 5 ml Methylene blue
- ποτήρια ζέσεως 500 ml
- αναδευτήρας
- ογκομετρικός κύλινδρος
- σιφώνια 10 ml
- φασματοφωτόμετρο UV/VIS συνδεδεμένο με Η/Υ και Pήnter
- «Καρουσέλ» 6 θέσεων και κυβέτες βάσης 1x1 cm μιας χρήσεως για VIS (ορατό φάσμα φωτός)
- φίλτρα nylon 0,64 mm
- στατώ με 12 δοκιμαστικούς σωλήνες μεσαίου μεγέθους (τουλάχιστον 10 ml)
- φυγόκεντρος

**Πειραματική διαδικασία**

1) Τοποθετούμε στις 12 φιάλες την προκαθορισμένη ποσότητα $H_2O$ και Methylene blue (έτσι όπως φαίνονται οι αναλογίες στα υλικά),

2) Αφού γεμίσουμε 1 δοκιμαστικό σωλήνα, παίρνουμε 10 ml από την κάθε φιάλη, γεμίζουμε κ τοποθετούμε κυβέτες στο «καρουσέλ» (η 1 η κυβέτα γεμίζεται με νερό απιονισμένο), για τις 6 πρώτες φιάλες κάνουμε αραίωση 5 : 100 κ γεμίζουμε 3 κυβέτες, για τις άλλες 6 φιάλες δεν κάνουμε αραίωση κ γεμίζουμε 2 κυβέτες.

3) Μετράμε την ABS (απορρόφηση) σε κάθε δείγμα με το φασματοφωτόμετρο

UV/VIS για μήκος κύματος λ = 664 nm για το Methylene blue (βλέπε παράρτημα

για τις άλλες χρωστικές) και αποθηκεύουμε τις τιμές στον Η/Υ,

4) Ρίχνουμε 0,5 g πριονίδι σε κάθε φιάλη, και αναδεύουμε,

5) Μετά από 7 μέρες παίρνουμε δείγμα 10 m\ από κάθε δλμ με σιφόνι, τα αποθηκεύουμε σε δοκιμαστικούς σωλήνες και τα βάζουμε στη φυγόκεντρο για 5 λεπτά για να απομακρύνουμε το πριονίδι,

6) Επαναλαμβάνουμε τα βήματα 2 και 3,

7) Αποθηκεύουμε όλα τα αποτελέσματα στον Η/Υ (συνολικά 4 μετρήσεις για κάθε φιάλη)

**Επεξεργασία των Πειραματικών Αποτελεσμάτων**

Τέλος υπολογίζουμε το τυπικό σφάλμα απόκλισης $s=\sqrt{\frac{\sum\left(C-C_{\theta\varepsilon\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\acute{o}}\right)^2}{n-p}}$ όπου n οι μετρήσεις που κάναμε (n=10) και p οι παράμετροι (p=3, δηλ. a, b, C∞). Για τις διάφορες τιμές $C_\infty$ που υποθέτουμε θα έχουμε και τις αντίστοιχες αποκλίσεις s. Για την μικρότερη τιμή του s (αυτή που πλησιάζει περισσότερο το 0) θα έχουμε και την βέλτιστη τιμή του $C_\infty$ , $C_0$ και k. Για αυτές τις τιμές υπολογίζουμε το $C_{\theta\varepsilon\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\acute{o}}$ και κάνουμε την γραφική παράστασή του συναρτήσει του χρόνου.

**ΠΕΙΡΑΜΑ : 1**

**Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο**

Άχυρο 0,5 gr

Methylene Blue 20 mg/L + νερό 500 ml

Προσρόφηση $^oC$ 100 $^oC$

| t (h) | C 1 | C 2 | C 3 | C 4 | C 5 | C 6 | C 7 | C 8 | C 9 | C 10 | C 11 | C 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 146,19 | 107,67 | 85,82 | 51,72 | 34,52 | 18,16 | 13,41 | 11,01 | 7,81 | 4,40 | 3,52 | 2,30 |
| 168,00 | 107,16 | 64,90 | 41,42 | 25,04 | 10,48 | 5,63 | 5,56 | 3,14 | 2,19 | 1,32 | 1,01 | 0,80 |
| | | | | | | | | | | | | |
| Ce | 107,16 | 64,90 | 41,42 | 25,04 | 10,48 | 5,63 | 5,56 | 3,14 | 2,19 | 1,32 | 1,01 | 0,80 |
| q | 39,03 | 42,77 | 44,39 | 26,68 | 24,04 | 12,52 | 7,85 | 7,87 | 5,62 | 3,08 | 2,51 | 1,50 |

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **logCe** | 2,030023 | 1,812267 | 1,61726 | 1,399 | 1,02 | 0,751 | 0,745 | 0,498 | 0,34 | 0,121 | 0,003 | -0,1 |
| **logq** | 1,591442 | 1,631127 | 1,64731 | 1,426 | 1,381 | 1,098 | 0,895 | 0,896 | 0,75 | 0,488 | 0,4 | 0,175 |

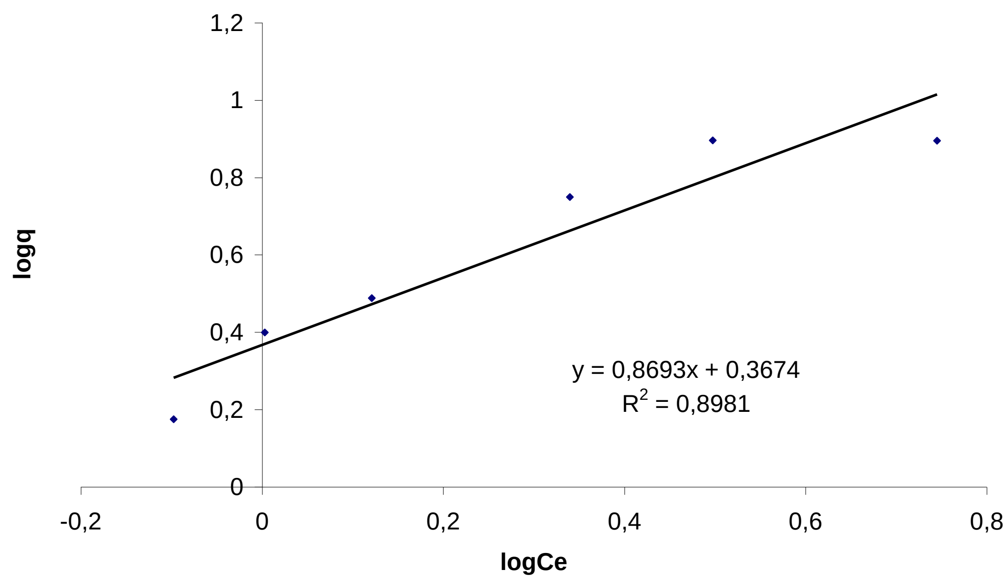
Για αραιά διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,3674** |
| **1/n** | **0,8693** |
| **KF** | **2,3304** |
| **n** | **1,1503** |
| **R** | **0,9477** |
| **$R^2$** | **0,8981** |

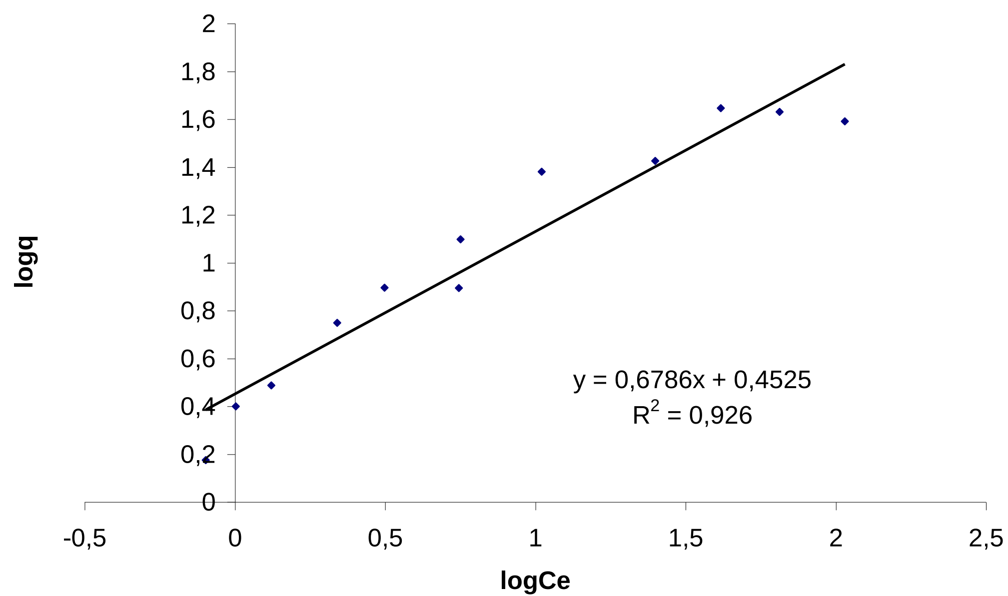
Για όλα τα διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,452525** |
| **1/n** | **0,678599** |
| **KF** | **2,834816** |
| **n** | **1,473625** |
| **R** | **0,962287** |
| **$R^2$** | **0,925997** |

**Γράφημα αραιών διαλυμάτων**




**Γράφημα όλων των διαλυμάτων**



**<u>ΠΕΙΡΑΜΑ</u> : 2**

**Άχυρο κριθαριού αυτουδρόλυση 160°C +0min**

Άχυρο 0,5 gr

Methylene Blue 20 mg/L + νερό 500 ml

Προσρόφηση °C 100 ° C

| t (h) | C 1 | C 2 | C 3 | C 4 | C 5 | C 6 | C 7 | C 8 | C 9 | C 10 | C 11 | C 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 143,01 | 107,35 | 84,53 | 54,37 | 36,53 | 19,55 | 14,41 | 11,17 | 7,24 | 4,37 | 3,03 | 1,80 |
| 168,00 | 96,85 | 61,70 | 34,39 | 18,08 | 9,40 | 5,52 | 3,41 | 1,77 | 1,18 | 0,52 | 0,65 | 0,27 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **Ce** | 96,85 | 61,70 | 34,39 | 18,08 | 9,40 | 5,52 | 3,41 | 1,77 | 1,18 | 0,52 | 0,65 | 0,27 |
| **q** | 46,16 | 45,65 | 50,15 | 36,29 | 27,13 | 14,03 | 11,00 | 9,40 | 6,06 | 3,86 | 2,38 | 1,52 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **logCe** | 1,986121 | 1,790309 | 1,53641 | 1,257 | 0,973 | 0,742 | 0,532 | 0,248 | 0,07 | -0,29 | -0,19 | -0,57 |
| **logq** | 1,664222 | 1,659442 | 1,70024 | 1,56 | 1,433 | 1,147 | 1,042 | 0,973 | 0,783 | 0,586 | 0,377 | 0,183 |

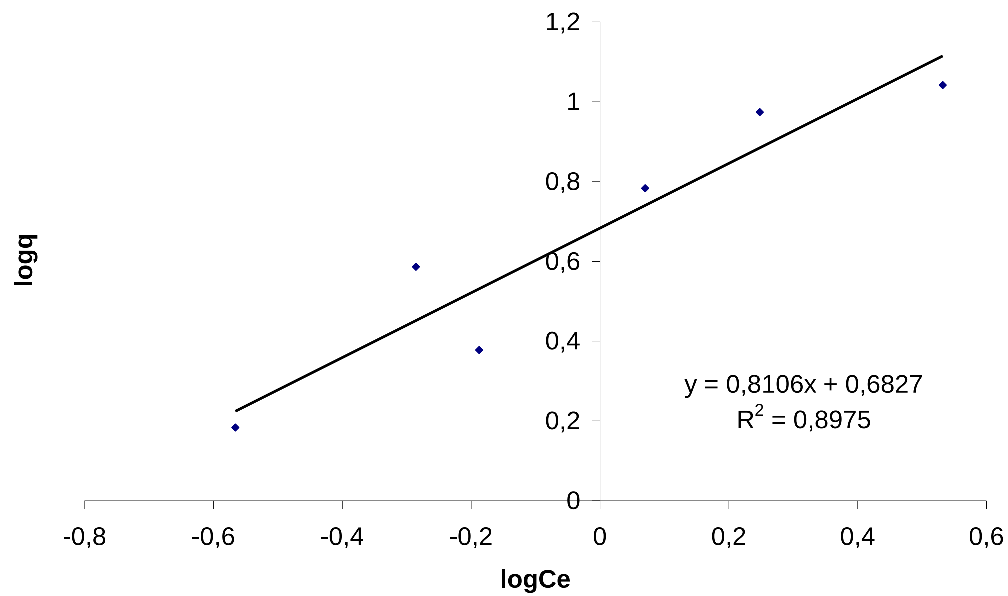
Για αραιά διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,6827** |
| **1/n** | **0,8106** |
| **KF** | **4,8166** |
| **n** | **1,2337** |
| **R** | **0,9474** |
| **$R^2$** | **0,8975** |

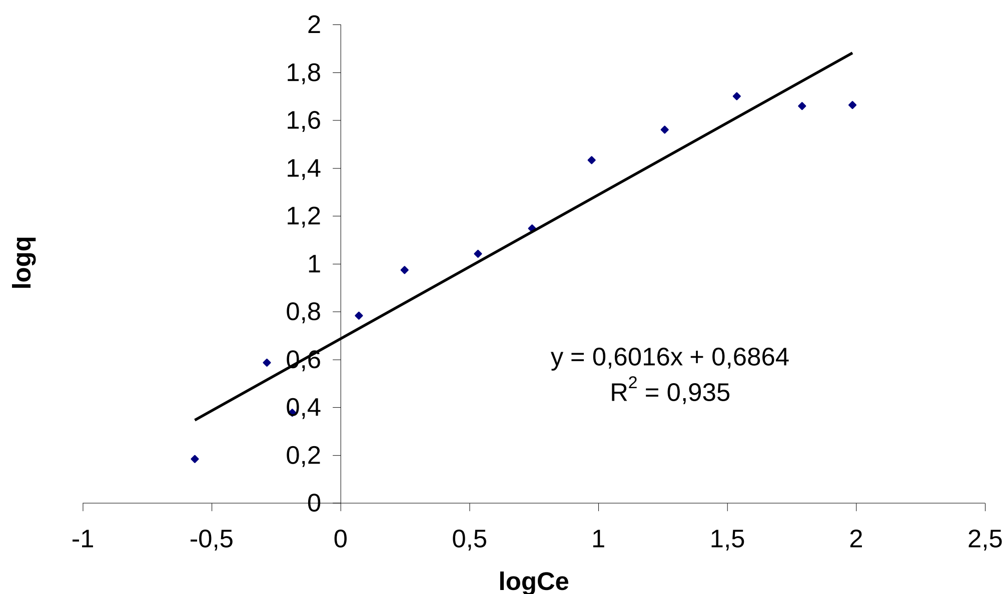
Για όλα τα διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,686371** |
| **1/n** | **0,601643** |
| **KF** | **4,857034** |
| **n** | **1,662115** |
| **R** | **0,966932** |
| **$R^2$** | **0,934957** |

**Γράφημα αραιών διαλυμάτων**



**Γράφημα όλων των διαλυμάτων**




## **ΠΕΙΡΑΜΑ : 3**

**Άχυρο κριθαριού αυτουδρόλυση 160°C +10min**

Άχυρο 0,5 gr

Methylene Blue 20 mg/L + νερό 500 ml

Προσρόφηση °C 100 ° C

| t (h) | C 1 | C 2 | C 3 | C 4 | C 5 | C 6 | C 7 | C 8 | C 9 | C 10 | C 11 | C 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 140,07 | 102,13 | 85,96 | 47,97 | 34,04 | 16,50 | 13,42 | 10,46 | 7,16 | 4,55 | 3,39 | 1,59 |
| 168,00 | 100,57 | 64,75 | 37,31 | 18,89 | 13,07 | 7,86 | 2,89 | 1,63 | 1,33 | 0,61 | 0,49 | 0,30 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **Ce** | 100,57 | 64,75 | 37,31 | 18,89 | 13,07 | 7,86 | 2,89 | 1,63 | 1,33 | 0,61 | 0,49 | 0,30 |

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **q** | 39,50 | 37,39 | 48,65 | 29,07 | 20,97 | 8,64 | 10,52 | 8,83 | 5,82 | 3,94 | 2,90 | 1,29 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **logCe** | 2,002471 | 1,811234 | 1,57186 | 1,276 | 1,116 | 0,895 | 0,462 | 0,213 | 0,125 | -0,22 | -0,31 | -0,52 |
| **logq** | 1,596543 | 1,572703 | 1,68708 | 1,464 | 1,322 | 0,937 | 1,022 | 0,946 | 0,765 | 0,596 | 0,463 | 0,11 |

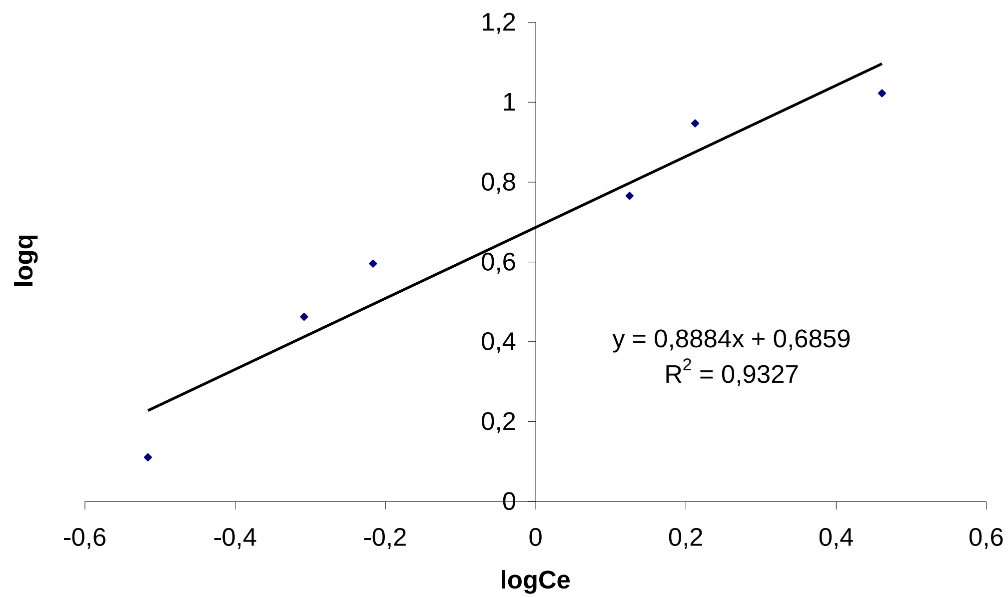
Για αραιά διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,6859** |
| **1/n** | **0,8884** |
| **KF** | **4,8522** |
| **n** | **1,1256** |
| **R** | **0,9657** |
| **$R^2$** | **0,9327** |

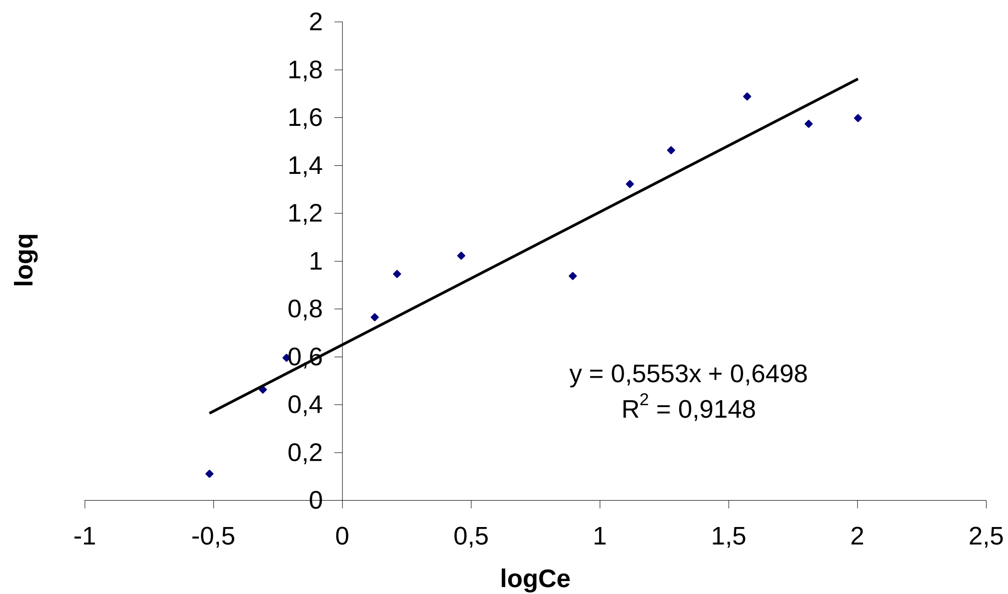
Για όλα τα διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,649767** |
| **1/n** | **0,555285** |
| **KF** | **4,464438** |
| **n** | **1,800875** |
| **R** | **0,956465** |
| **$R^2$** | **0,914826** |

**Γράφημα αραιών διαλυμάτων**




**Γράφημα όλων των διαλυμάτων**



**<u>ΠΕΙΡΑΜΑ</u> : 4**

**Άχυρο κριθαριού αυτουδρόλυση 160°C +20min**

| | |
|---|---|
| Άχυρο | 0,5 gr |
| Methylene Blue 20 mg/L + νερό | 500 ml |
| Προσρόφηση °C | 100 °C |

| t (h) | C 1 | C 2 | C 3 | C 4 | C 5 | C 6 | C 7 | C 8 | C 9 | C 10 | C 11 | C 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 140,65 | 100,35 | 76,23 | 50,10 | 33,88 | 16,30 | 13,08 | 10,46 | 6,59 | 4,29 | 3,02 | 1,57 |
| 168,00 | 90,41 | 68,63 | 38,09 | 18,28 | 12,08 | 5,41 | 2,12 | 1,86 | 1,20 | 0,73 | 0,66 | 0,56 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **Ce** | 90,41 | 68,63 | 38,09 | 18,28 | 12,08 | 5,41 | 2,12 | 1,86 | 1,20 | 0,73 | 0,66 | 0,56 |
| **q** | 50,23 | 31,72 | 38,14 | 31,82 | 21,80 | 10,88 | 10,95 | 8,60 | 5,39 | 3,56 | 2,36 | 1,00 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **logCe** | 1,95624 | 1,836523 | 1,58083 | 1,262 | 1,082 | 0,733 | 0,327 | 0,27 | 0,077 | -0,14 | -0,18 | -0,25 |
| **logq** | 1,700981 | 1,501373 | 1,58137 | 1,503 | 1,338 | 1,037 | 1,039 | 0,934 | 0,732 | 0,551 | 0,372 | 0,002 |

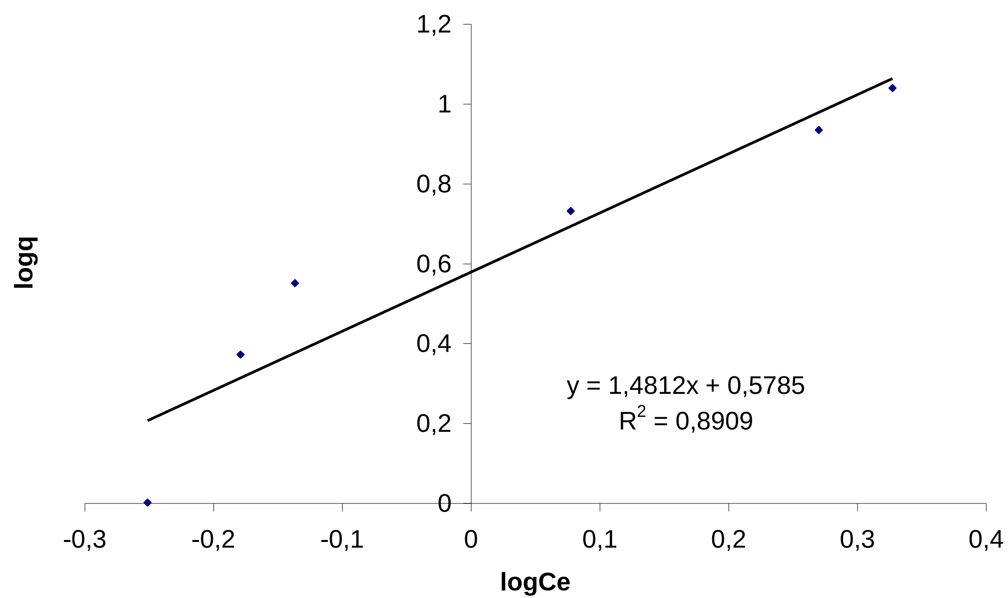
Για αραιά διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,5785** |
| **1/n** | **1,4812** |
| **KF** | **3,7890** |
| **n** | **0,6751** |
| **R** | **0,9439** |
| **$R^2$** | **0,8909** |

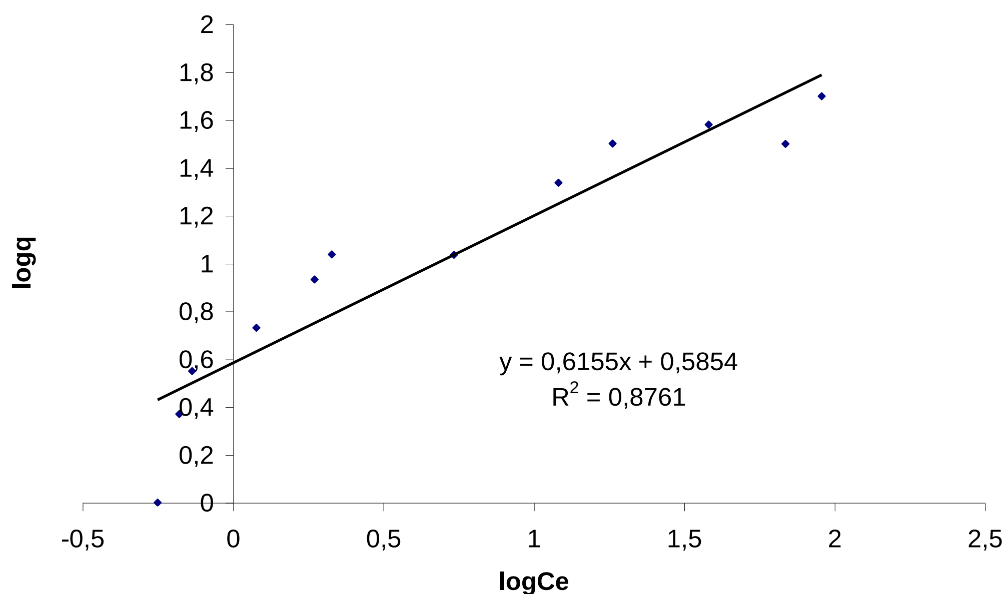
Για όλα τα διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,585393** |
| **1/n** | **0,615494** |
| **KF** | **3,849398** |
| **n** | **1,624711** |
| **R** | **0,935996** |
| **$R^2$** | **0,876088** |

**Γράφημα αραιών διαλυμάτων**



**Γράφημα όλων των διαλυμάτων**




**ΠΕΙΡΑΜΑ : 5**

**Άχυρο κριθαριού αυτουδρόλυση 160°C +30min**

Άχυρο 0,5 gr

Methylene Blue 20 mg/L + νερό 500 ml

Προσρόφηση °C 100 °C

| t (h) | C 1 | C 2 | C 3 | C 4 | C 5 | C 6 | C 7 | C 8 | C 9 | C 10 | C 11 | C 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 150,10 | 103,32 | 74,79 | 49,30 | 34,15 | 18,01 | 12,84 | 9,43 | 6,75 | 4,65 | 3,07 | 1,56 |
| 168,00 | 99,01 | 69,37 | 45,32 | 17,58 | 11,22 | 5,35 | 1,76 | 1,55 | 0,91 | 0,50 | 0,36 | 0,28 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **Ce** | 99,01 | 69,37 | 45,32 | 17,58 | 11,22 | 5,35 | 1,76 | 1,55 | 0,91 | 0,50 | 0,36 | 0,28 |

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **q** | 51,09 | 33,95 | 29,47 | 31,73 | 22,93 | 12,66 | 11,08 | 7,88 | 5,84 | 4,15 | 2,70 | 1,29 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **logCe** | 1,995681 | 1,841151 | 1,65626 | 1,245 | 1,05 | 0,728 | 0,247 | 0,191 | -0,04 | -0,3 | -0,44 | -0,56 |
| **logq** | 1,708329 | 1,530845 | 1,46943 | 1,501 | 1,36 | 1,102 | 1,044 | 0,897 | 0,766 | 0,618 | 0,432 | 0,109 |

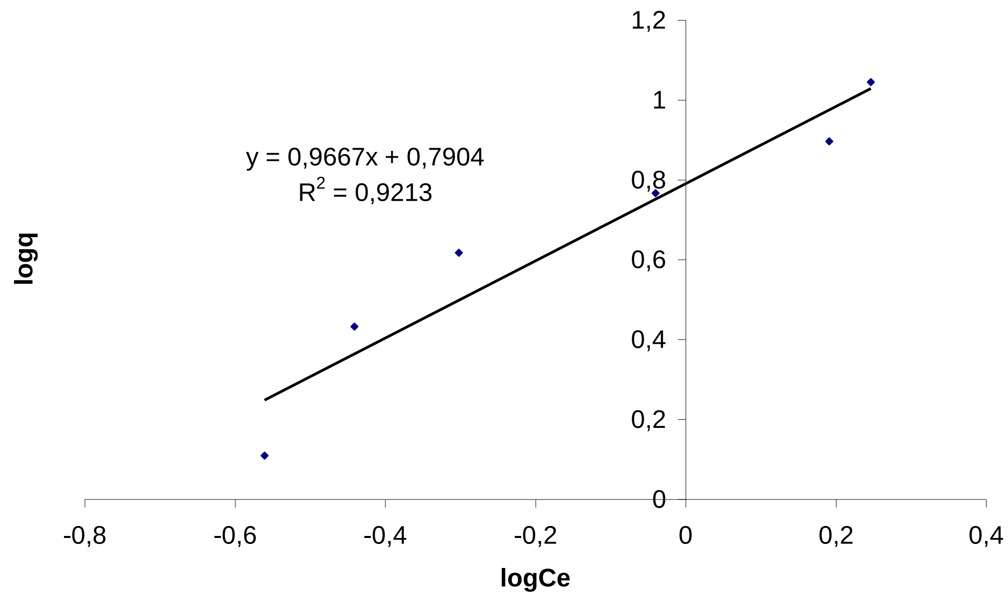
Για αραιά διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,7904** |
| **1/n** | **0,9667** |
| **KF** | **6,1720** |
| **n** | **1,0344** |
| **R** | **0,9598** |
| **$R^2$** | **0,9213** |

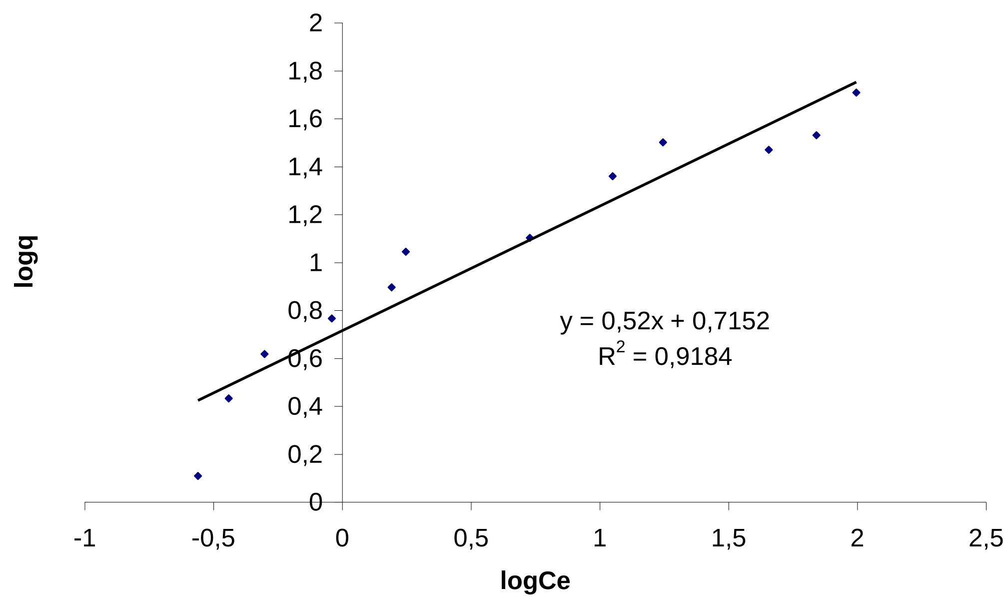
Για όλα τα διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,715171** |
| **1/n** | **0,520023** |
| **KF** | **5,19004** |
| **n** | **1,922991** |
| **R** | **0,958357** |
| **$R^2$** | **0,918447** |

**Γράφημα αραιών διαλυμάτων**




**Γράφημα όλων των διαλυμάτων**



**ΠΕΙΡΑΜΑ : 6**

**Άχυρο κριθαριού αυτουδρόλυση 160°C +40min**

Άχυρο 0,5 gr

Methylene Blue 20 mg/L + νερό 500 ml

Προσρόφηση °C 100 ° C

| t (h) | C 1 | C 2 | C 3 | C 4 | C 5 | C 6 | C 7 | C 8 | C 9 | C 10 | C 11 | C 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 133,96 | 112,33 | 81,64 | 52,79 | 33,99 | 21,32 | 14,75 | 10,46 | 7,03 | 4,66 | 3,03 | 1,48 |
| 168,00 | 110,43 | 77,52 | 48,23 | 21,56 | 17,32 | 9,24 | 1,87 | 1,88 | 1,60 | 0,67 | 0,46 | 0,37 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **Ce** | 110,43 | 77,52 | 48,23 | 21,56 | 17,32 | 9,24 | 1,87 | 1,88 | 1,60 | 0,67 | 0,46 | 0,37 |
| **q** | 23,53 | 34,81 | 33,41 | 31,23 | 16,66 | 12,08 | 12,87 | 8,58 | 5,44 | 3,99 | 2,57 | 1,11 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **logCe** | 2,043105 | 1,8894 | 1,68336 | 1,334 | 1,239 | 0,966 | 0,273 | 0,274 | 0,204 | -0,17 | -0,34 | -0,43 |
| **logq** | 1,371589 | 1,541744 | 1,52383 | 1,495 | 1,222 | 1,082 | 1,11 | 0,934 | 0,735 | 0,601 | 0,41 | 0,044 |

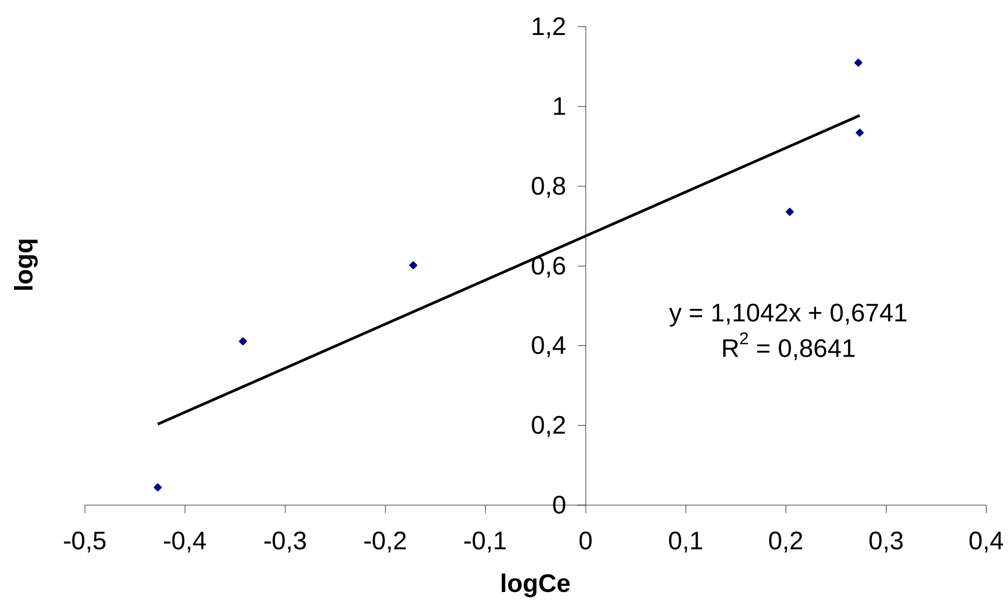
Για αραιά διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,6741** |
| **1/n** | **1,1042** |
| **KF** | **4,7217** |
| **n** | **0,9056** |
| **R** | **0,9296** |
| **$R^2$** | **0,8641** |

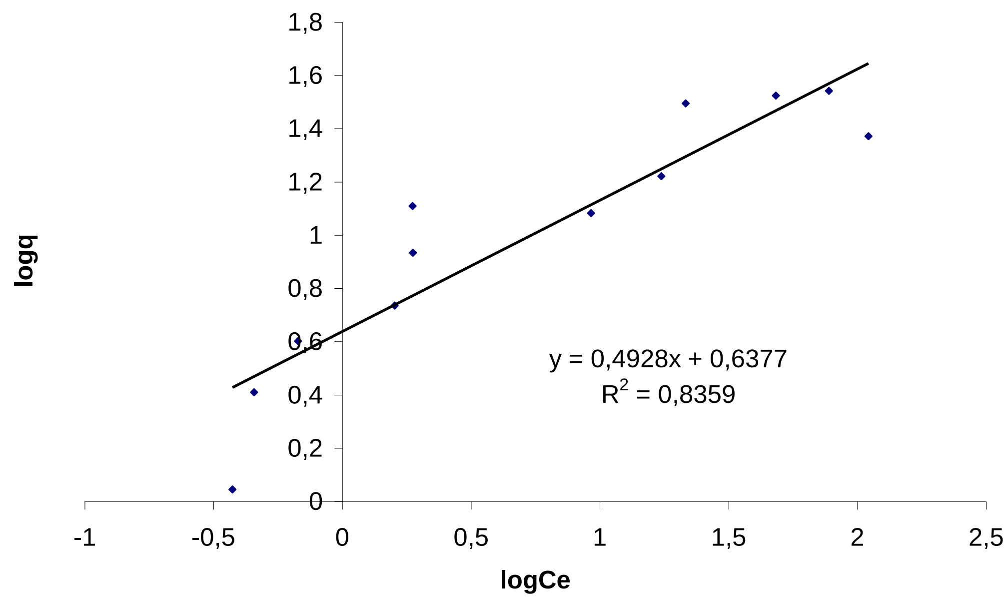
Για όλα τα διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,637703** |
| **1/n** | **0,49284** |
| **KF** | **4,342128** |
| **n** | **2,029057** |
| **R** | **0,914286** |
| **$R^2$** | **0,835919** |

**Γράφημα αραιών διαλυμάτων**



**Γράφημα όλων των διαλυμάτων**




**<u>ΠΕΙΡΑΜΑ</u> : 7**

**Άχυρο κριθαριού αυτουδρόλυση 160$^o$C +50min**

| | |
|---|---|
| Πριονίδι | 0,5 gr |
| Methylene Blue 20 mg/L + νερό | 500 ml |
| Προσρόφηση $^o$ C | 100 $^o$ C |

| t (h) | C 1 | C 2 | C 3 | C 4 | C 5 | C 6 | C 7 | C 8 | C 9 | C 10 | C 11 | C 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 135,76 | 103,05 | 79,81 | 50,42 | 34,09 | 15,06 | 12,46 | 9,79 | 7,07 | 4,80 | 3,06 | 1,66 |
| 168,00 | 108,95 | 71,03 | 41,59 | 22,38 | 12,27 | 6,95 | 2,97 | 1,75 | 0,71 | 0,65 | 0,48 | 0,23 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **Ce** | 108,95 | 71,03 | 41,59 | 22,38 | 12,27 | 6,95 | 2,97 | 1,75 | 0,71 | 0,65 | 0,48 | 0,23 |
| **q** | 26,81 | 32,02 | 38,22 | 28,04 | 21,82 | 8,11 | 9,49 | 8,04 | 6,37 | 4,15 | 2,58 | 1,43 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **logCe** | 2,037229 | 1,851466 | 1,61895 | 1,35 | 1,089 | 0,842 | 0,473 | 0,244 | -0,15 | -0,19 | -0,32 | -0,64 |
| **logq** | 1,42826 | 1,505387 | 1,58229 | 1,448 | 1,339 | 0,909 | 0,977 | 0,905 | 0,804 | 0,618 | 0,412 | 0,156 |

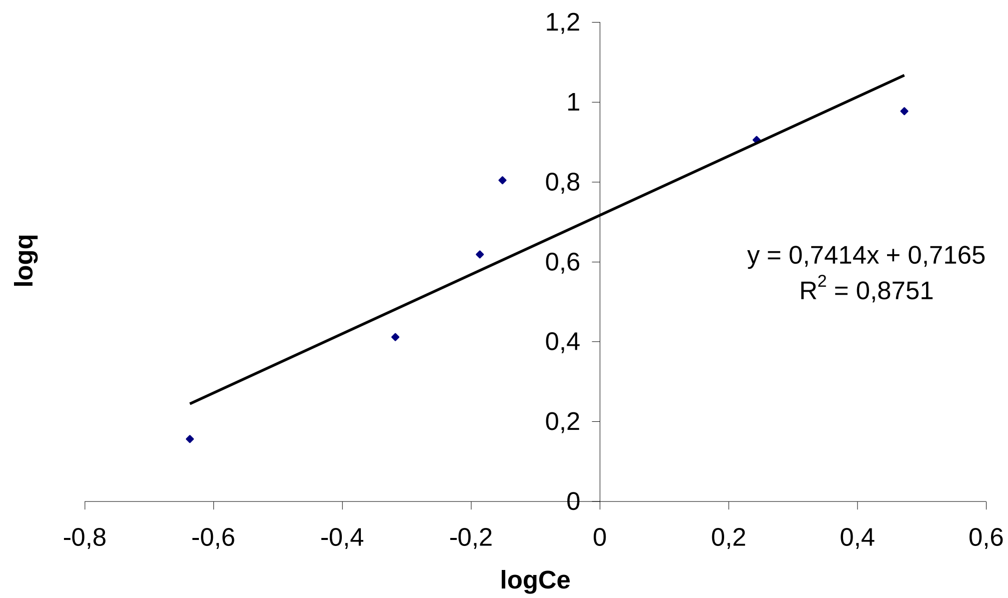
Για αραιά διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,7165** |
| **1/n** | **0,7414** |
| **KF** | **5,2061** |
| **n** | **1,3489** |
| **R** | **0,9355** |
| **$R^2$** | **0,8751** |

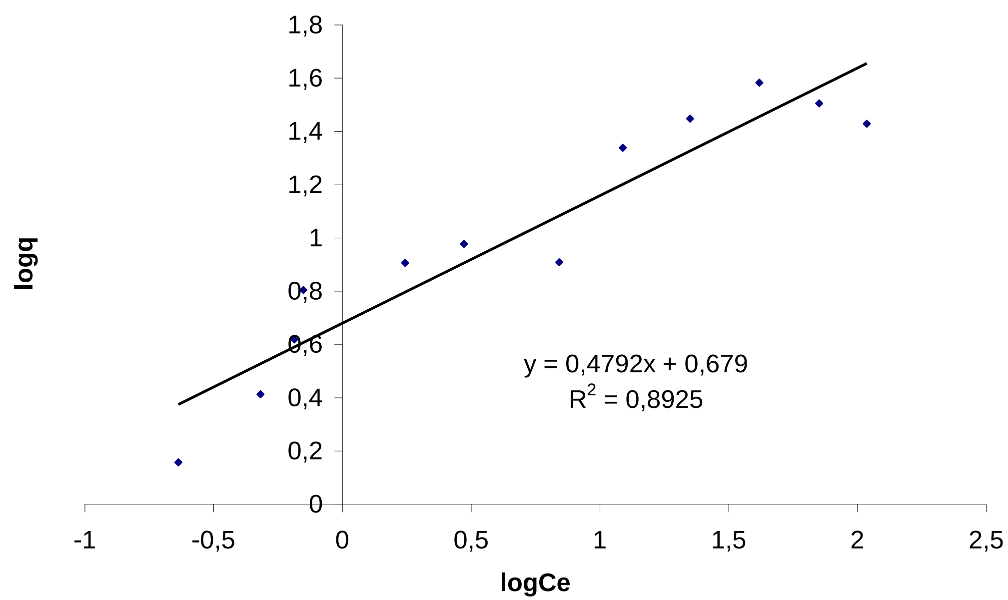
Για όλα τα διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,678986** |
| **1/n** | **0,479238** |
| **KF** | **4,775141** |
| **n** | **2,086644** |
| **R** | **0,944702** |
| **$R^2$** | **0,892463** |

**Γράφημα αραιών διαλυμάτων**




**Γράφημα όλων των διαλυμάτων**



**ΠΕΙΡΑΜΑ : 8**

**Άχυρο κριθαριού 0.045N $H_2SO_4$ 160°C +0min**

Άχυρο 0,5 gr

Methylene Blue 20 mg/L + νερό 500 ml

Προσρόφηση °C 100 °C

| **t (h)** | **C 1** | **C 2** | **C 3** | **C 4** | **C 5** | **C 6** | **C 7** | **C 8** | **C 9** | **C 10** | **C 11** | **C 12** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 136,37 | 104,19 | 80,12 | 54,14 | 36,72 | 14,78 | 12,86 | 10,28 | 6,86 | 4,31 | 2,75 | 1,41 |
| 168,00 | 102,01 | 69,85 | 36,16 | 24,86 | 12,10 | 5,39 | 2,97 | 1,01 | 0,66 | 0,34 | 0,22 | 0,17 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **Ce** | 102,01 | 69,85 | 36,16 | 24,86 | 12,10 | 5,39 | 2,97 | 1,01 | 0,66 | 0,34 | 0,22 | 0,17 |
| **q** | 34,36 | 34,34 | 43,97 | 29,28 | 24,62 | 9,39 | 9,89 | 9,27 | 6,20 | 3,97 | 2,53 | 1,24 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **logCe** | 2,00866 | 1,844151 | 1,55821 | 1,395 | 1,083 | 0,732 | 0,472 | 0,005 | -0,18 | -0,47 | -0,66 | -0,77 |
| **logq** | 1,536059 | 1,535808 | 1,64312 | 1,467 | 1,391 | 0,973 | 0,995 | 0,967 | 0,792 | 0,599 | 0,404 | 0,095 |

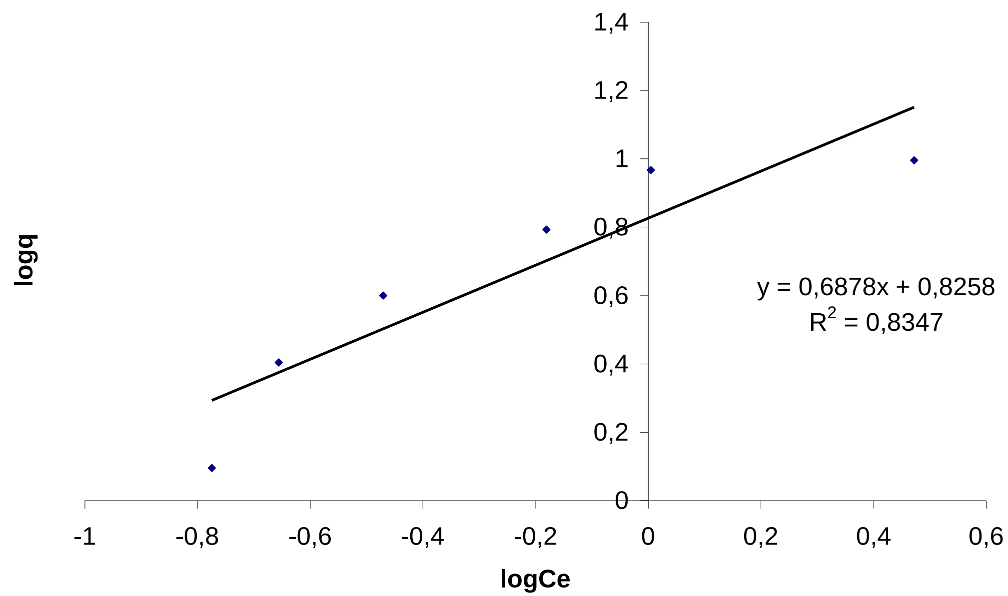
Για αραιά διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,8258** |
| **1/n** | **0,6878** |
| **KF** | **6,6964** |
| **n** | **1,4539** |
| **R** | **0,9136** |
| **$R^2$** | **0,8347** |

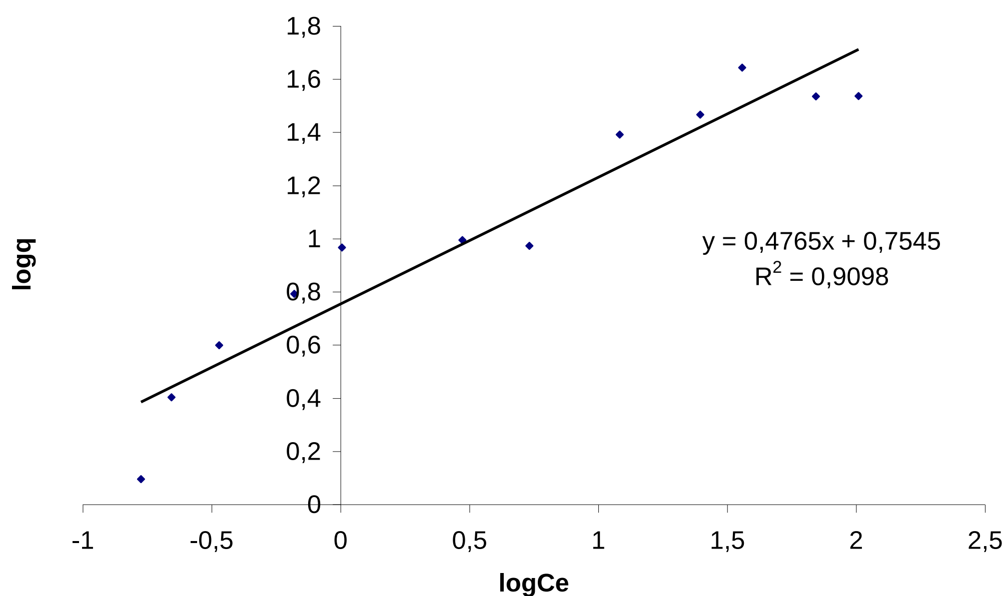
Για όλα τα διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,754458** |
| **1/n** | **0,476546** |
| **KF** | **5,681437** |
| **n** | **2,098433** |
| **R** | **0,953837** |
| **$R^2$** | **0,909805** |

**Γράφημα αραιών διαλυμάτων**



**Γράφημα όλων των διαλυμάτων**




**<u>ΠΕΙΡΑΜΑ</u> : 9**

**Άχυρο κριθαριού 0.045N $H_2SO_4$ 160°C +10min**

Άχυρο 0,5 gr

Methylene Blue 20 mg/L + νερό 500 ml

Προσρόφηση °C 100 °C

| t (h) | C 1 | C 2 | C 3 | C 4 | C 5 | C 6 | C 7 | C 8 | C 9 | C 10 | C 11 | C 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 143,41 | 99,78 | 77,79 | 48,58 | 30,59 | 18,21 | 13,41 | 10,43 | 7,37 | 4,66 | 3,21 | 1,66 |
| 168,00 | 106,86 | 72,47 | 44,83 | 18,99 | 10,25 | 5,06 | 2,60 | 1,97 | 0,85 | 0,47 | 0,31 | 0,23 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **Ce** | 106,86 | 72,47 | 44,83 | 18,99 | 10,25 | 5,06 | 2,60 | 1,97 | 0,85 | 0,47 | 0,31 | 0,23 |
| **q** | 36,55 | 27,31 | 32,95 | 29,59 | 20,35 | 13,15 | 10,82 | 8,45 | 6,52 | 4,19 | 2,90 | 1,43 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **logCe** | 2,028832 | 1,860138 | 1,65161 | 1,279 | 1,011 | 0,704 | 0,414 | 0,295 | -0,07 | -0,33 | -0,51 | -0,64 |
| **logq** | 1,562837 | 1,436343 | 1,51791 | 1,471 | 1,308 | 1,119 | 1,034 | 0,927 | 0,814 | 0,622 | 0,462 | 0,154 |

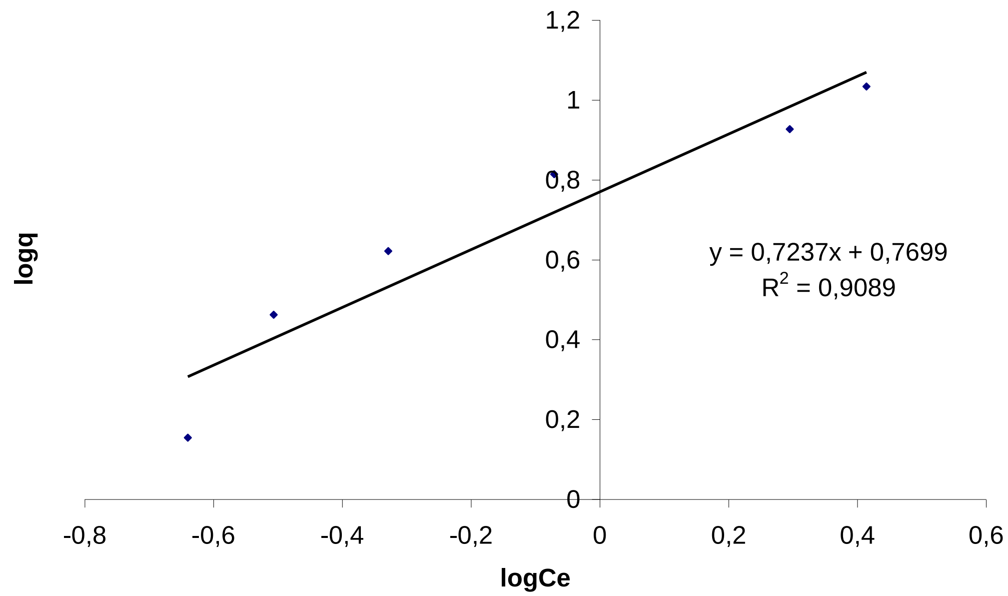
Για αραιά διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,7699** |
| **1/n** | **0,7237** |
| **KF** | **5,8870** |
| **n** | **1,3817** |
| **R** | **0,9533** |
| **$R^2$** | **0,9089** |

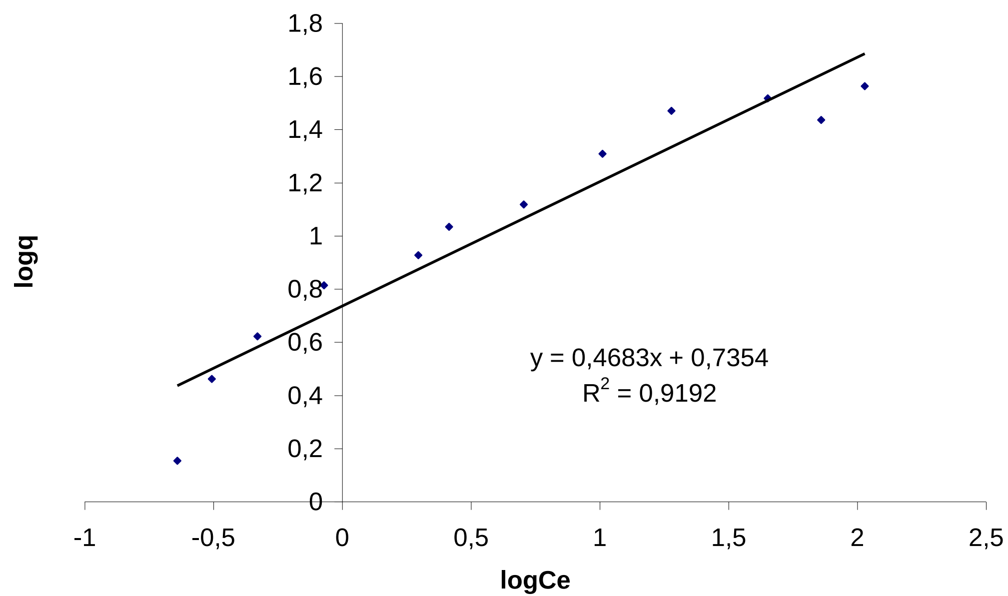
Για όλα τα διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,735403** |
| **1/n** | **0,46826** |
| **KF** | **5,437541** |
| **n** | **2,135564** |
| **R** | **0,958762** |
| **$R^2$** | **0,919224** |

**Γράφημα αραιών διαλυμάτων**




**Γράφημα όλων των διαλυμάτων**



## **ΠΕΙΡΑΜΑ : 10**

**Άχυρο κριθαριού 0.045Ν $H_2SO_4$ 160$^o$C +20min**

Άχυρο 0,5 gr

Methylene Blue 20 mg/L + νερό 500 ml

Προσρόφηση $^o$ C 100 $^o$ C

| **t (h)** | **C 1** | **C 2** | **C 3** | **C 4** | **C 5** | **C 6** | **C 7** | **C 8** | **C 9** | **C 10** | **C 11** | **C 12** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 150,53 | 110,39 | 82,76 | 54,87 | 44,06 | 37,23 | 12,95 | 11,13 | 7,08 | 4,55 | 3,20 | 1,73 |
| 168,00 | 100,31 | 67,79 | 40,86 | 22,82 | 12,85 | 6,32 | 2,13 | 1,56 | 1,65 | 0,50 | 0,44 | 0,29 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **Ce** | 100,31 | 67,79 | 40,86 | 22,82 | 12,85 | 6,32 | 2,13 | 1,56 | 1,65 | 0,50 | 0,44 | 0,29 |
| **q** | 50,23 | 42,59 | 41,90 | 32,05 | 31,20 | 30,91 | 10,82 | 9,57 | 5,43 | 4,05 | 2,76 | 1,44 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **logCe** | 2,001328 | 1,831182 | 1,6113 | 1,358 | 1,109 | 0,801 | 0,329 | 0,194 | 0,218 | -0,3 | -0,36 | -0,53 |
| **logq** | 1,70093 | 1,629333 | 1,62223 | 1,506 | 1,494 | 1,49 | 1,034 | 0,981 | 0,735 | 0,607 | 0,441 | 0,158 |

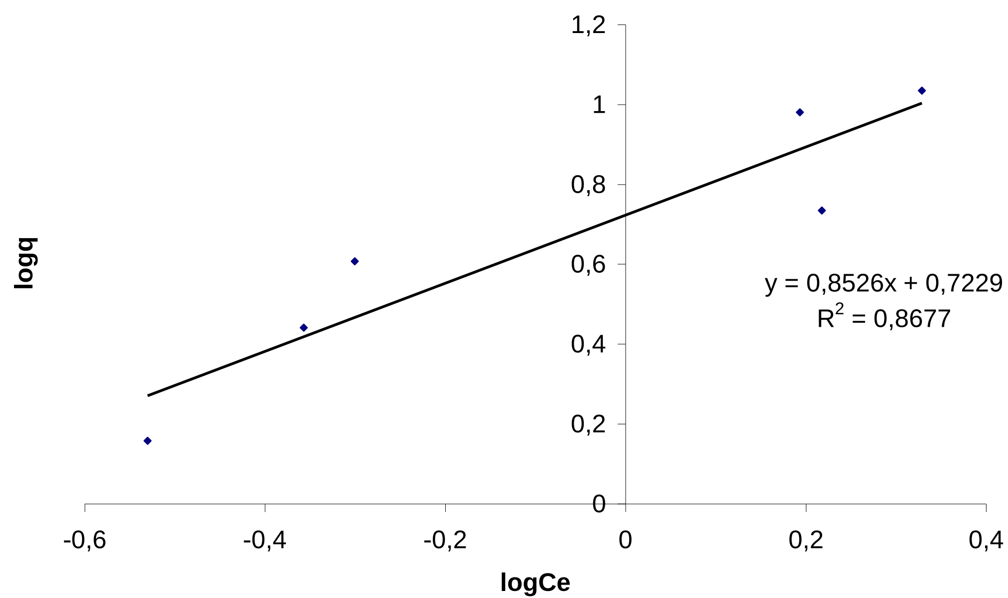
Για αραιά διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,7229** |
| **1/n** | **0,8526** |
| **KF** | **5,2828** |
| **n** | **1,1729** |
| **R** | **0,9315** |
| **$R^2$** | **0,8677** |

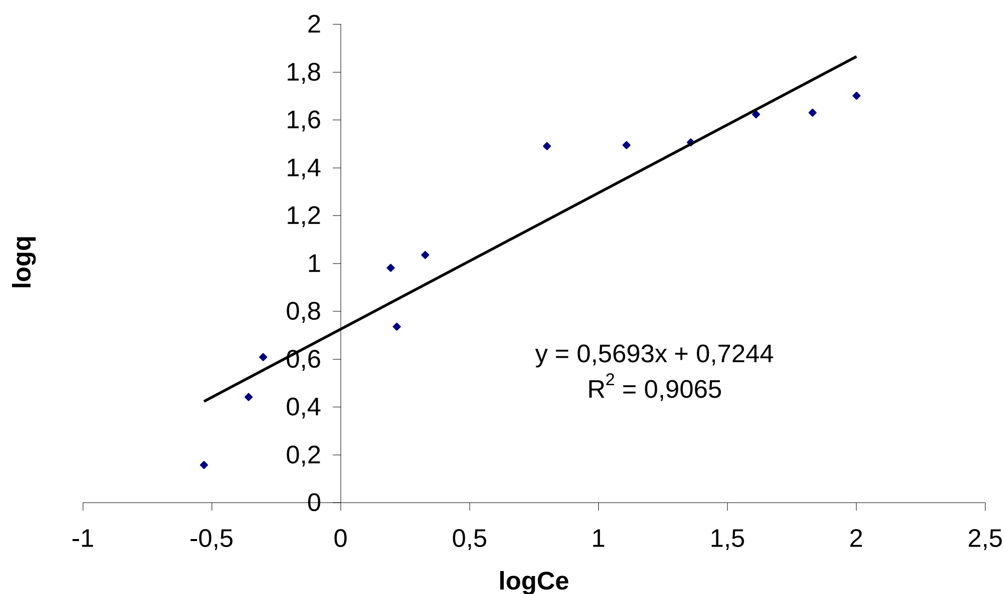
Για όλα τα διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,724443** |
| **1/n** | **0,569291** |
| **KF** | **5,302043** |
| **n** | **1,756572** |
| **R** | **0,95209** |
| **$R^2$** | **0,906475** |

**Γράφημα αραιών διαλυμάτων**



**Γράφημα όλων των διαλυμάτων**




**<u>ΠΕΙΡΑΜΑ</u> : 11**

**Άχυρο κριθαριού 0.045N $H_2SO_4$ 160°C +40min**

Άχυρο 0,5 gr

Methylene Blue 20 mg/L + νερό 500 ml

Προσρόφηση °C 100 °C

| **t (h)** | **C 1** | **C 2** | **C 3** | **C 4** | **C 5** | **C 6** | **C 7** | **C 8** | **C 9** | **C 10** | **C 11** | **C 12** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 137,65 | 104,55 | 79,81 | 53,82 | 34,58 | 15,90 | 13,32 | 9,82 | 7,09 | 4,61 | 2,97 | 1,56 |
| 168,00 | 104,12 | 72,09 | 43,44 | 17,10 | 11,08 | 5,24 | 1,91 | 1,31 | 1,12 | 0,56 | 0,21 | 0,11 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **Ce** | 104,12 | 72,09 | 43,44 | 17,10 | 11,08 | 5,24 | 1,91 | 1,31 | 1,12 | 0,56 | 0,21 | 0,11 |
| **q** | 33,54 | 32,46 | 36,37 | 36,72 | 23,50 | 10,66 | 11,42 | 8,51 | 5,97 | 4,05 | 2,76 | 1,44 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **logCe** | 2,017516 | 1,857876 | 1,63788 | 1,233 | 1,044 | 0,719 | 0,28 | 0,117 | 0,05 | -0,25 | -0,68 | -0,95 |
| **logq** | 1,525507 | 1,511369 | 1,5607 | 1,565 | 1,371 | 1,028 | 1,058 | 0,93 | 0,776 | 0,607 | 0,441 | 0,16 |

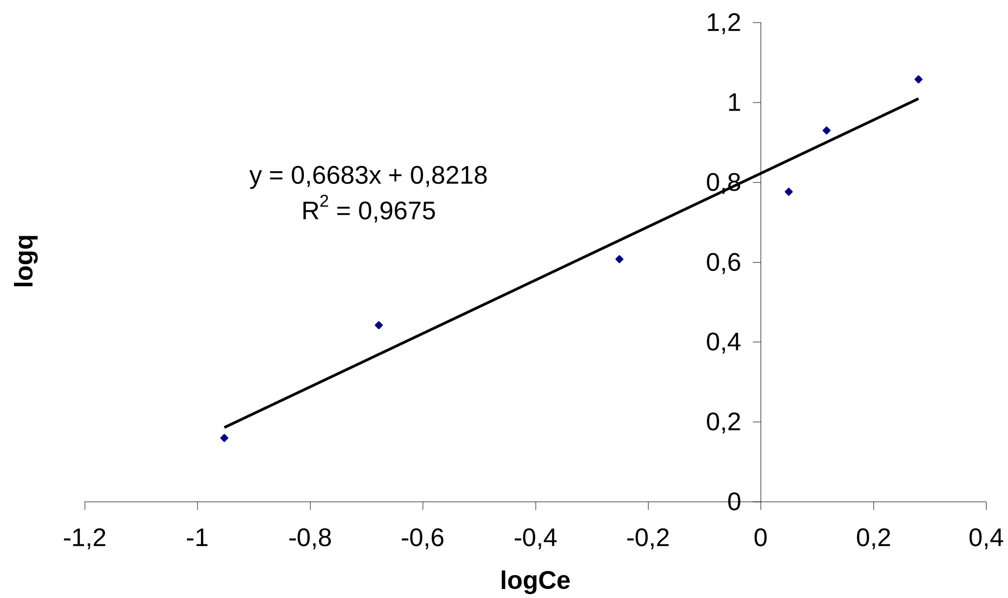
Για αραιά διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,8218** |
| **1/n** | **0,6683** |
| **KF** | **6,6342** |
| **n** | **1,4964** |
| **R** | **0,9836** |
| **$R^2$** | **0,9675** |

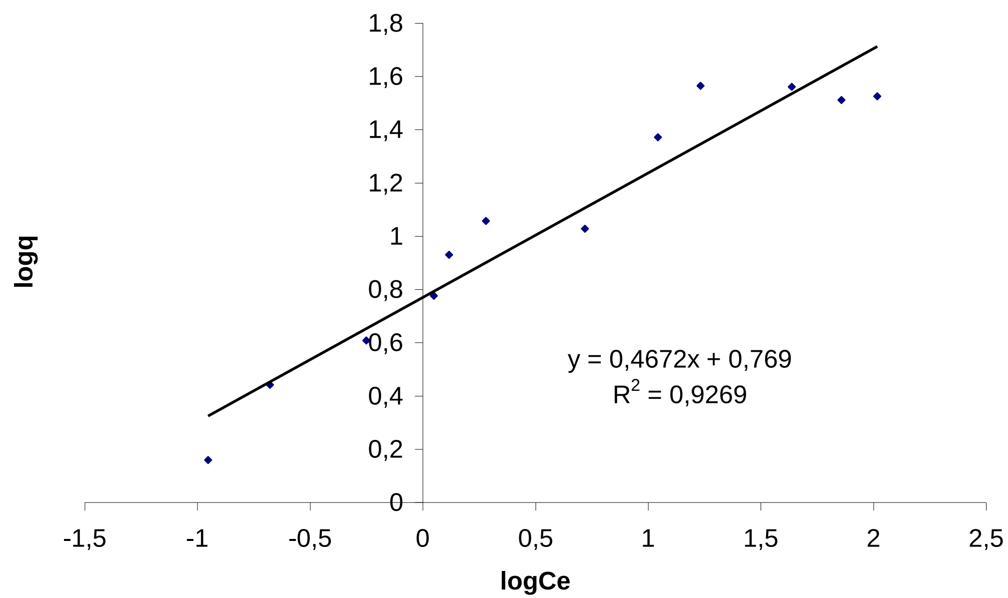
Για όλα τα διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,768968** |
| **1/n** | **0,467225** |
| **KF** | **5,874467** |
| **n** | **2,140295** |
| **R** | **0,962747** |
| **$R^2$** | **0,926882** |

**Γράφημα αραιών διαλυμάτων**




**Γράφημα όλων των διαλυμάτων**



## <u>ΠΕΙΡΑΜΑ</u> : 12

**Άχυρο κριθαριού 0.045N $H_2SO_4$ 160°C +50min**

Άχυρο 0,5 gr

Methylene Blue 20 mg/L + νερό 500 ml

Προσρόφηση °C 100 ° C

| **t (h)** | **C 1** | **C 2** | **C 3** | **C 4** | **C 5** | **C 6** | **C 7** | **C 8** | **C 9** | **C 10** | **C 11** | **C 12** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 130,59 | 103,46 | 81,40 | 56,98 | 37,61 | 23,37 | 12,79 | 9,71 | 6,96 | 4,28 | 3,16 | 1,43 |
| 168,00 | 102,35 | 80,59 | 54,80 | 27,81 | 11,62 | 5,37 | 3,23 | 2,00 | 0,87 | 0,54 | 0,39 | 0,23 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **Ce** | 102,35 | 80,59 | 54,80 | 27,81 | 11,62 | 5,37 | 3,23 | 2,00 | 0,87 | 0,54 | 0,39 | 0,23 |
| **q** | 28,24 | 22,87 | 26,60 | 29,17 | 25,98 | 18,00 | 9,55 | 7,70 | 6,10 | 3,74 | 2,77 | 1,20 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **logCe** | 2,010094 | 1,906281 | 1,73874 | 1,444 | 1,065 | 0,73 | 0,509 | 0,301 | -0,06 | -0,27 | -0,41 | -0,64 |
| **logq** | 1,450791 | 1,359307 | 1,42491 | 1,465 | 1,415 | 1,255 | 0,98 | 0,887 | 0,785 | 0,573 | 0,443 | 0,079 |

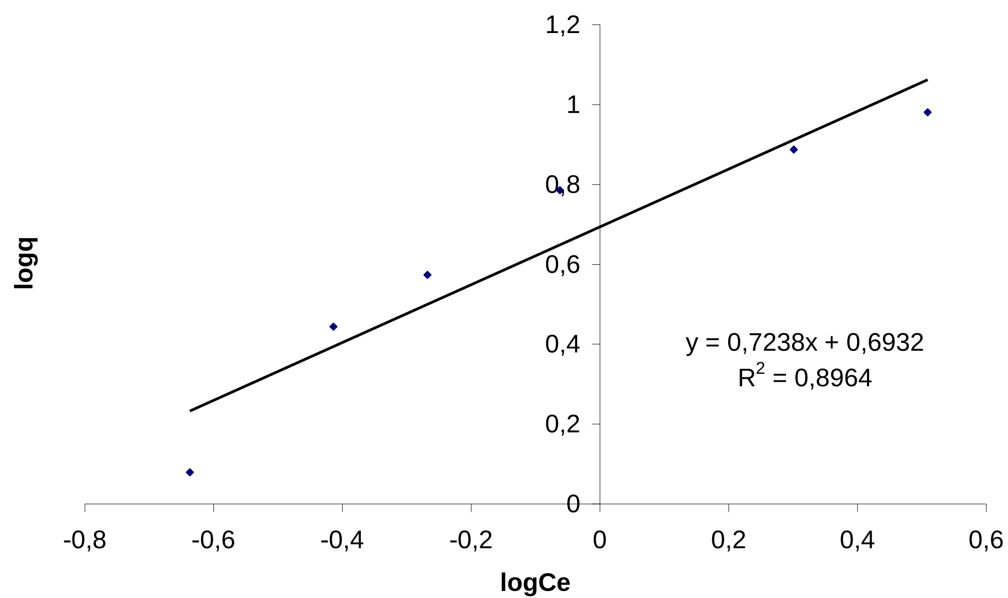
Για αραιά διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,6932** |
| **1/n** | **0,7238** |
| **KF** | **4,9343** |
| **n** | **1,3817** |
| **R** | **0,9468** |
| **$R^2$** | **0,8964** |

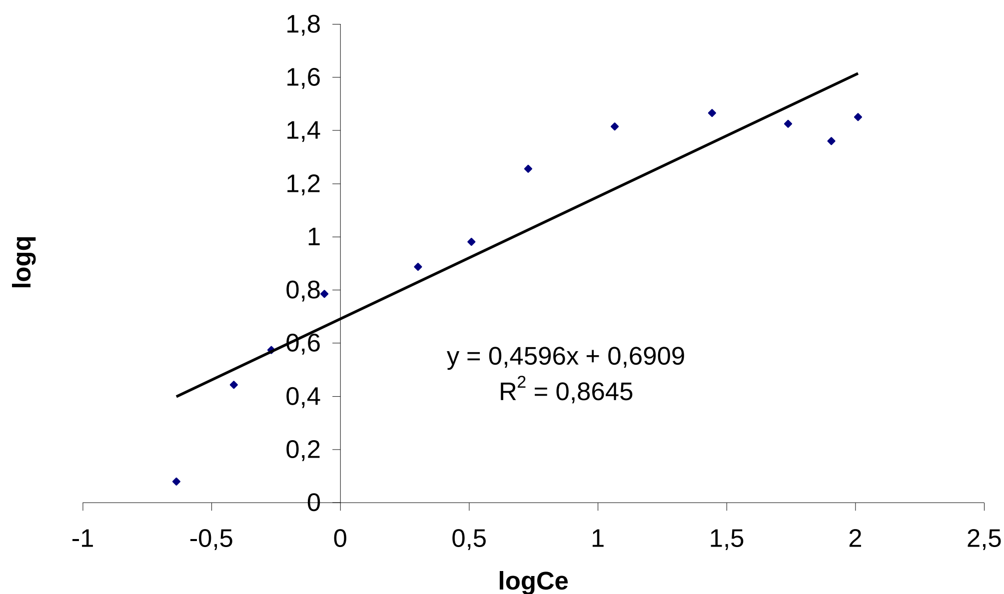
Για όλα τα διαλύματα

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,690893** |
| **1/n** | **0,459649** |
| **KF** | **4,907872** |
| **n** | **2,175574** |
| **R** | **0,929799** |
| **$R^2$** | **0,864526** |

**Γράφημα αραιών διαλυμάτων**



**Γράφημα όλων των διαλυμάτων**

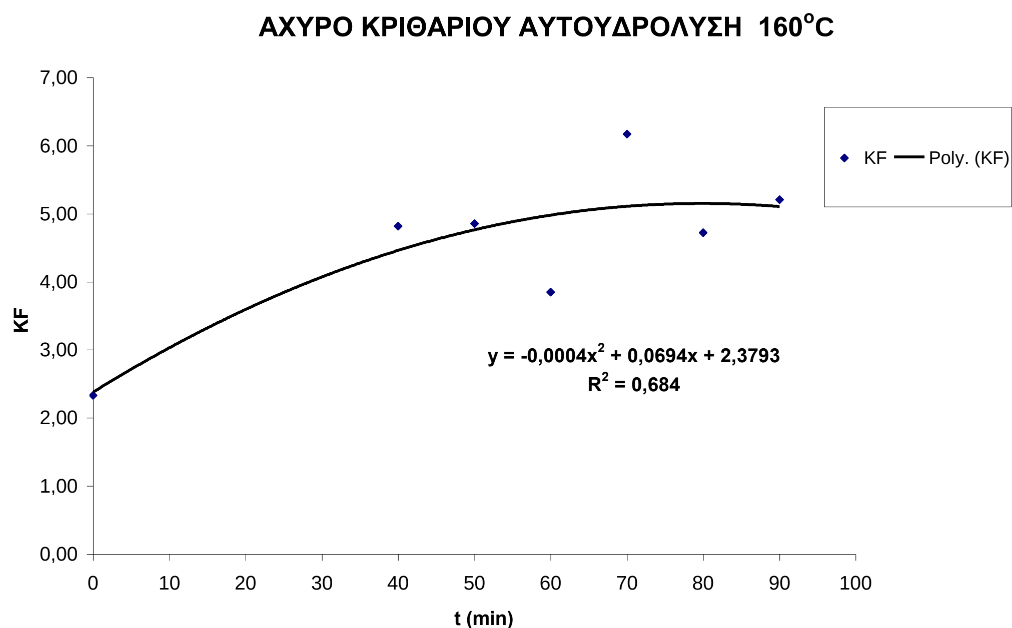



## ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΡΑΙΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ

**ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ**

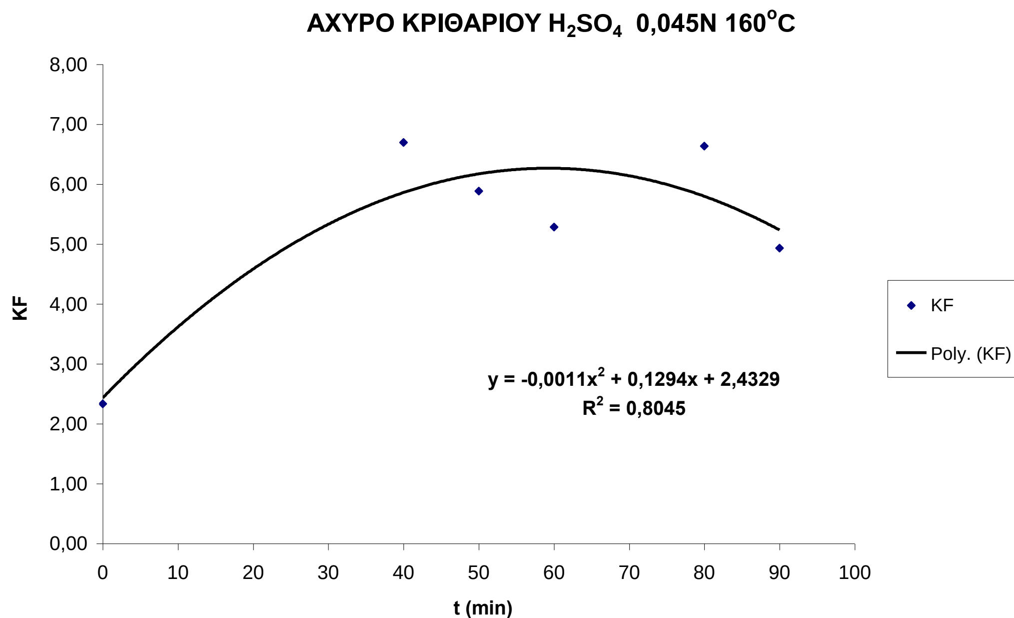
**ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΑΥΤΟΥΔΡΟΛΥΣΗ 160⁰C**

| t | 0 min | 10 min | 20 min | 30 min | 40 min | 50 min |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $logK_F$ | 0,6827 | 0,6859 | 0,5854 | 0,7904 | 0,6741 | 0,7165 |
| 1/n | 0,8106 | 0,8884 | 0,6155 | 0,9667 | 1,1042 | 0,7414 |
| $K_F$ | 4,8166 | 4,8522 | 3,8494 | 6,1720 | 4,7217 | 5,2061 |
| n | 1,2337 | 1,1256 | 1,6247 | 1,0344 | 0,9056 | 1,3489 |
| R | 0,9474 | 0,9657 | 0,9360 | 0,9598 | 0,9296 | 0,9355 |
| $R^2$ | 0,8975 | 0,9327 | 0,8761 | 0,9213 | 0,8641 | 0,8751 |




## ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ 0,045N $H_2SO_4$ 160$^0$C

| t | 0 min | 10 min | 20 min | 30 min | 40 min | 50 min |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $logK_F$ | 0,8258 | 0,7699 | 0,7229 | | 0,8218 | 0,6932 |
| 1/n | 0,6878 | 0,7237 | 0,8526 | | 0,6683 | 0,7238 |
| $K_F$ | 6,6964 | 5,8870 | 5,2828 | | 6,6342 | 4,9343 |
| n | 1,4539 | 1,3817 | 1,1729 | | 1,4964 | 1,3817 |
| R | 0,9136 | 0,9533 | 0,9315 | | 0,9836 | 0,9468 |
| $R^2$ | 0,8347 | 0,9089 | 0,8677 | | 0,9675 | 0,8964 |

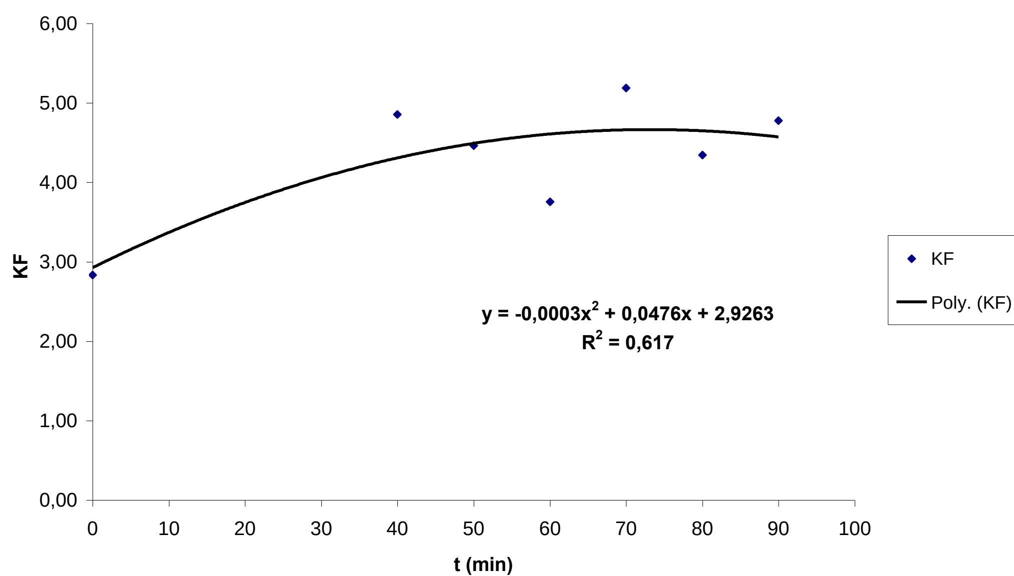



***ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ***
**ΚΑΙ ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ**

**ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ**

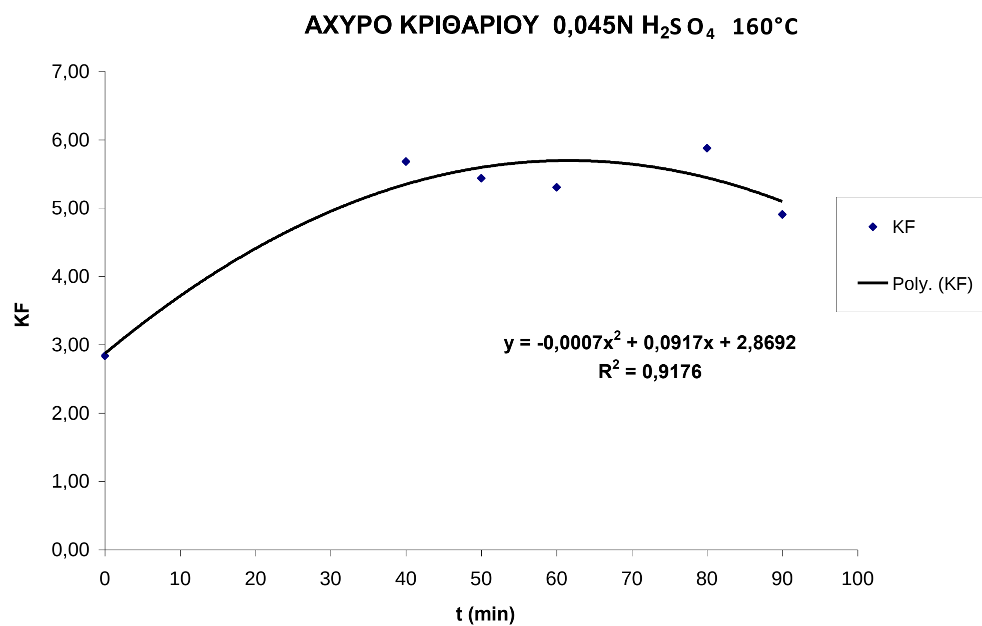
**ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΑΥΤΟΥΔΡΟΛΥΣΗ 160°C**

| **t** | **0 min** | **10 min** | **20 min** | **30 min** | **40 min** | **50 min** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\log K_F$ | 0,6864 | 0,6498 | 0,57455 | 0,715171 | 0,637703 | 0,67899 |
| 1/n | 0,6016 | 0,5553 | 0,61991 | 0,520023 | 0,49284 | 0,47924 |
| $K_F$ | 4,8570 | 4,4644 | 3,75447 | 5,19004 | 4,342128 | 4,77514 |
| n | 1,6621 | 1,8009 | 1,61313 | 1,922991 | 2,029057 | 2,08664 |
| R | 0,9669 | 0,9565 | 0,91648 | 0,958357 | 0,914286 | 0,9447 |
| $R^2$ | 0,9350 | 0,9148 | 0,83993 | 0,918447 | 0,835919 | 0,89246 |




## ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ 0,045N $H_2SO_4$ 160$^0$C

| t | 0 min | 10 min | 20 min | 30 min | 40 min | 50 min |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\log K_F$ | 0,7545 | 0,7354 | 0,7244 | | 0,768968 | 0,69089 |
| 1/n | 0,4765 | 0,4683 | 0,5693 | | 0,467225 | 0,45965 |
| $K_F$ | 5,6814 | 5,4375 | 5,3020 | | 5,874467 | 4,90787 |
| n | 2,0984 | 2,1356 | 1,7566 | | 2,140295 | 2,17557 |
| R | 0,9538 | 0,9588 | 0,9521 | | 0,962747 | 0,9298 |
| $R^2$ | 0,9098 | 0,9192 | 0,9065 | | 0,926882 | 0,86453 |


ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ 0,045N H2SO4 160°C
KF
t (min)
7,00
6,00
5,00
4,00
3,00
2,00
1,00
0,00
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
KF
Poly. (KF)
y = -0,0007x2 + 0,0917x + 2,8692
R2 = 0,9176

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τα διαγράμματα των πειραμάτων επιβεβαιώνεται η ισχύς της εξίσωσης του Freundlich για αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις καθώς τα πειραματικά δεδομένα διαγράφουν ευθεία γραμμή με $R^2$ σχεδόν ίσο με 1 και η σταθερά και η παράμετρος της κλίσης έχουν μεγάλες απόλυτες τιμές. Παράλληλα από τα συγκεντρωτικά διαγράμματα των αραιών διαλυμάτων που παρατίθενται στην ενότητα 5 παρατηρούμε:

- Για το γράφημα που αφορά το ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΑΥΤΟΥΔΡΟΛΥΣΗ στους 160°C ο συντελεστής συσχέτισης $R^2$ ισούται με 0,617 ξεπερνώντας την οριακή τιμή του 0,25 και συνεπώς η capacity KF συσχετίζεται με την προκατεργασία των υλικών.$R^2$=0,617>0,25 Υπάρχει συσχέτιση δηλαδή ανάμεσα στην capacity KF και στο χρόνο κατεργασίας του υλικού. Δηλαδή ως γενικό συμπέρασμα όσο αυξάνεται ο χρόνος κατεργασίας του υλικού στην ίδια θερμοκρασία (160°C) τόσο βελτιώνεται η δυναμικότητα προσρόφησης (capacity KF) του υλικού.
- Για το γράφημα που αφορά το ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ 0,045N $H_2SO_4$ στους 160 °C ο συντελεστής συσχέτισης $R^{2\,=}$ 0,9176 ξεπερνάει την οριακή τιμή 0,25 άρα υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της δυναμικότητας προσρόφησης (capacity) KF και του χρόνου κατεργασίας. $R^2$=0,9176>0,25 Δηλαδή η αύξηση του χρόνου κατεργασίας στην ίδια θερμοκρασία (160 °C) επηρεάζει την δυναμικότητα προσρόφησης (capacity KF) του υλικού. Σε μικρό χρόνο προκατεργασίας παρατηρείται αισθητή αύξηση της δυναμικότητας προσρόφησης ενώ με την αύξηση του χρόνου προκατεργασίας παρατηρούμε μια μικρή μείωση.

Τα συγκεντρωτικά διαγράμματα των διαλυμάτων που παρουσιάστηκαν στην ενότητα 6 επιβεβαιώνουν τα παραπάνω συμπεράσματα όπως διατυπώθηκαν για τα αραιά διαλύματα .Παρατηρώντας τον συντελεστή συσχέτισης των συγκεντρωτικών για όλα τα διαλύματα οδηγούμαστε στα ίδια συμπεράσματα.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Abo-Elela SI, el-Dib MA. Color removal via adsorption on wood shaving. Sci.Tot.Envir. 1987; 66: 269.

2. Allen SJ, Gan Q, Matthews R, Johnson PA. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. Biores.Techn. 2003; 88: 143.

4. Annadurai G, Juang R-S, Lee D-J. Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 2002; B92: 263.

5. Batzias F.A., D.K. Sidiras, Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, J Hazard. Mater. 114(1-3) (2004) 167.

6. Batzias F.A., D.K. Sidiras, Optimal design of adsorption tower equipped with a novel packed biomass bed for colouring-processes-wastewater treatment, CHISA 2004, Proc. 16th Intern. Congress of Chem. & Process Eng., 22-26 August 2004, Prague, Czech Republic.

7. Batzias FA, Sidiras DK. Wastewater Treatment with Gold Recovery through Adsorption by Activated Carbon. Water Pollution IV: Modelling, Measuring and Prediction, Ed. Brebbia C.A., Series: Progress in Water Resources, WIT Press, Southampton, 2001; 3: 533.

8. Bohart GS, Adams EQ. Adsorption in columns. J.Chem.Soc. 1920; 42.

9. Carrillo F, Lis MJ, Valldeperas J. Sorption isotherms and behaviour of direct dyes on lyocel fibres. Dyes & Pigments. 2002; 53: 129.

10. Chubar A, Carvalho JR, Correia MJN. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004; 238: 51.

11. Chun L, Hongzhang C, Zuohu L. Adsorption of Cr(VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw. Proc.Biochem. 2003, in press.

12. Clark RM. Modeling TOC removal by GAC: The general logistic function. J. Am.Wat.Works Assoc. 1987; 79 (1): 33.

13. Crank G. The mathematics of diffusion. London, New York: Clarendon Press, 1993.

14. El-Shobaky GA, Youssef AM. Chemical activation of charcoals. Surface Techn. 1978; 7(3): 209.

15. Garg VK, Gupta R, Yadav A-B, Kumar R. Dye removal from aqueous solutions by adsorption on treated sawdust. Biores.Techn. 2003; 89: 121.

16. Hutchins RA. New method simplifies design of activated-carbon systems. Chem. Eng. 1973; 80 (19): 133.

17. Ibrahim NA, Hashem A, Abou-Shosha MH. Amination of wood sawdust for removing anionic dyes from aqueous solutions. Polym.-Plast.Techol.&Eng. 1997; 36(6): 963.

18. Jawaid MNA, Weber TW. Effect of mineral salts on adsorption and regeneration of activated carbon. Carbon. 1979; 17(2): 97.

19. Kannan N, Sundaram MM. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. Dyes & Pigments. 2001; 51: 25.

20. Low KS, Lee CK, Ng AY. Column study on the sorption of Cr(IV) using quaternized rice hall. Biores.Techn. 1999; 68: 205.

21. McKay G, Duri BA. Simplified model for the equilibrium adsorption of dyes from mixtures using activated carbon. Chem. Eng.&Proc. 1987; 22(3): 145.

22. Meshko V, Markovska L, Mincheva M, Rondrigues AE. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. Wat. Res. 2001; 35 (14): 3357.

23. Mohan SV, Rao NC, Karthikeyan J. Adsorption removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. J. Hazard. Mater. 2002; B90: 189.

24. Namasivayam C, Kumar MD, Begum RA. ‘Waste’ coir pith – a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. Biom.Bioenerg. 2001; 21: 477.

25. Namasivayam C, Radhika R, Suba S. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. Waste Management. 2001; 21: 381.

26. Nassar MM, Magdy YH. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. Chem. Eng. J. 1997; 66: 223.

27. Nassar MM. Intra-particle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch. Wat.Sci. & Techn. 1999 ; 40(7): 133.

28. Nigam P, Armour G, Banat IM, Singh D, Marchant R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. Biores.Techn. 2000; 72: 219.

29. Oulman CS. Logistic curve as a model for carbon bed design. J.Am.Wat. Works Assoc. 1980; 72(1): 50.

30. Poots VJP, McKay G, Healy JJ. Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent. J. Wat. Poll. Contr. Fed. 1978; 50 (5): 926.

31. Rajeshwarisivaraj, Sivakumar S, Senthilkumar P, Subburam V. Carbon from cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution. Biores.Techn. 2001; 80: 233.

32. Robinson, T, Chandran, B, Naidu G-S, Nigam, P. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-bath and in a continuous flow, packed-bed, reactor. Biores.Techn. 2002; 85: 43.

33. Robinson, T, Chandran, B, Nigam, P. Removal of dyes from a synthetic textile effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. Water Res. 2002; 36: 2824.

34. Robinson, T, Chandran, B. Nigam, P. The effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. Biores.Techn., 2002; 85: 119.

35. Saeman JF, Bubl JF, Harris EE., Quantitative saccharification of wood and cellulose. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1945; 17: 35.

36. Segal L, Greely JJ, Martin AE, Conrad CM. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. Textile Res. J. 1959 ; 29: 786.

37. Shukla A, Zhang Y-H, Dubey P, Margrave JL. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. J. Hazard. Mater. 2002; B95: 137.

38. Somogyi M. Notes on Sugar Determination. J. Biol. Chem. 1952; 195: 19.

39. Tappi Standards. Atlanta, Tappi Tests Methods, 1997.

40. Trivedi HC, Patel VM, Patel RD. Adsorption of cellulose triacetate on calcium silicate. Eur. Polym. J. 1973 ; 9 : 525.

41. Tsai WT, Chang CY, Lin MC, Chien SF, Sun HF, Hsieh MF. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl2 activation. Chemosphere. 2001; 45: 51.

42. Van Vliet BM, Weber WJ. Comparative performance of synthetic adsorbents and activated carbon for specific compound removal from wastewaters. J. Water Poll. Contr. Fed. 1981; 53 (11): 1585.

43. Walker GM, Weatherley LR. Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. Chem. Eng. J. 2001; 83: 201.

44. Walker GM, Weatherley LR. COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies. Chem.Eng.J. 2001; 84: 125.

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ**

**ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ**



Αν $I_0$ και $I_1$ οι εντάσεις της προσπίπτουσας σε ένα διάλυμα και της εξερχόμενης από αυτό ακτινοβολίας, αντίστοιχα, τότε ο λόγος $I_0/I_1$ δίνεται από τη σχέση:

$$-\log\frac{I_1}{I_0} = \varepsilon * c * l$$

(Νόμος Beer-Lambert)

όπου ο αριστερός όρος της ισότητας λέγεται απορρόφηση Α (παλαιότερα οπτική πυκνότητα),

ε = μοριακός συντελεστής απορρόφησης (παλαιότερα συντελεστής απόσβεσης), εξαρτώμενος από τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (1/M*cm)

c = συγκέντρωση του διαλύματος (M)

l = μήκος διαδρομής που ακολουθεί η ακτινοβολία μέσα στο διάλυμα (cm).

Το φασματοφωτόμετρο είναι ένα όργανο που μετρά τη διαπερατότητα $T = I_1/I_0$ και τη δίνει ως κλάσμα ή ποσοστό στην περιοχή 0-1 ή 0-100%, αντίστοιχα. Σε ιδιαίτερη κλίμακα ανάγνωσης δίνει κατευθείαν την απορρόφηση

$$A = -\log \frac{I_1}{I_o}$$

Αν μετρήσουμε την απορρόφηση n διαλυμάτων διαφορετικής (γνωστής) συγκέντρωσης $C_i$ (i = 1, 2, 3, …, n) σε διαλυμένη ουσία τότε είναι δυνατό να απεικονίσουμε τα ζεύγη $C_i$, $A_i$ ως σημεία σε χαρτί millimetre και να χαράξουμε την πλησιέστερη προς αυτά ευθεία που διέρχεται και από την αρχή των αξόνων, αφού η έκφραση

$$A = b * C, \; b = \varepsilon * l \quad (1)$$

είναι απλή αναλογική σχέση χωρίς σταθερό όρο. Είναι αυτονόητο ότι, για να χρησιμοποιηθεί αυτή η σχέση, πρέπει να χρησιμοποιούνται κυψελίδες ίσου πάχους ώστε το μήκος διαδρομής της ακτινοβολίας να μένει σταθερό.

Για μεγαλύτερη ακρίβεια, η ευθεία δεν χαράσσεται ελεύθερα με το χέρι, αλλά υπολογίζεται η κλίση b με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης, η οποία εξάγεται με γραμμική παλινδρόμηση με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (βλ. παράρτημα):

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_i A_i}{\sum_{i=1}^{n} C_i^2} \quad (2)$$

Στη συνέχεια δίνεται διάλυμα άγνωστης συγκέντρωσης $C_\chi$ της ίδιας διαλυμένης ουσίας, του οποίου μετρείται η απορρόφηση $A_\chi$. Με τη βοήθεια της (1) υπολογίζεται η τιμή της άγνωστης συγκέντρωσης $C_\chi$, αφού η τιμή της παραμέτρου b έχει εκτιμηθεί προηγούμενα από τη σχέση (2).

Όταν είναι γνωστή η περιοχή στην οποία λαμβάνει τιμές η $C_\chi$, τότε μετρούμε την απορρόφηση $A_i$ διαλυμάτων συγκέντρωσης $C_i$, i = 1, 2, 3, …, n που καλύπτουν την περιοχή αυτή και απεικονίζουμε τις μετρήσεις αυτές σε χαρτί millimetre ή με τη βοήθεια Η/Υ ως διαγράμματα διασποράς των μετρήσεων (scatter diagram). Αν οι μετρήσεις φαίνεται ότι ακολουθούν μη γραμμική πορεία, τότε η άγνωστη συγκέντρωση $C_\chi$ προσδιορίζεται με μέτρηση της απορρόφησης $A_\chi$ και παρεμβολή Lagrange, η οποία επιτυγχάνεται με το αντίστοιχο πρόγραμμα Η/Υ. Αν οι μετρήσεις φαίνεται ότι ακολουθούν γραμμική πορεία, τότε χρησιμοποιείται το γραμμικό υπόδειγμα με σταθερό όρο

$$A = a + bC,$$

του οποίου οι τιμές των παραμέτρων a, b εκτιμώνται με γραμμική παλινδρόμηση με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (βλ. παράρτημα):

$$a = \frac{(\sum A_i)\left(\sum C_i^2\right) - \left(\sum C_i\right)\left(\sum C_i A_i\right)}{n\sum C_i^2 - \left(\sum C_i\right)^2}$$

$$b = \frac{n\sum C_i A_i - \left(\sum C_i\right)\left(\sum A_i\right)}{n\sum C_i^2 - \left(\sum C_i\right)^2}$$

Αφού εκτιμηθούν οι τιμές των α, b, τίθενται στη σχέση A = α + bC και υπολογίζεται η άγνωστη συγκέντρωση $C_\chi$ του διαλύματος του οποίου μετράται η απορρόφηση $A_\chi$. Η εκτίμηση του σφάλματος $S_{C\chi}$, που διαπράττεται με τον υπολογισμό αυτό, είναι εξαιρετικά πολύπλοκη, επειδή μετρούμε την εξαρτημένη μεταβλητή και υπολογίζουμε την ανεξάρτητη, δηλαδή ακολουθούμε πορεία αντίστροφη αυτής που υποδεικνύει η τυποποιημένη στατιστική ανάλυση. Στην περίπτωση αυτή, οι περισσότεροι αναλυτές χρησιμοποιούν τη σχέση:

$$S_{C_\chi} = \frac{S_{A/C}}{b}\left[\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\left(A_\chi - \overline{A}\right)^2}{b^2\sum\left(C_i - \overline{C}\right)^2}\right]^{1/2}$$

όπου

n ο αριθμός των μετρήσεων απορρόφησης ή διαλυμάτων διαφορετικής γνωστής
συγκέντρωσης (μια μέτρηση για κάθε διάλυμα)

$\bar{A}$ η μέση τιμή των n μετρήσεων απορρόφησης

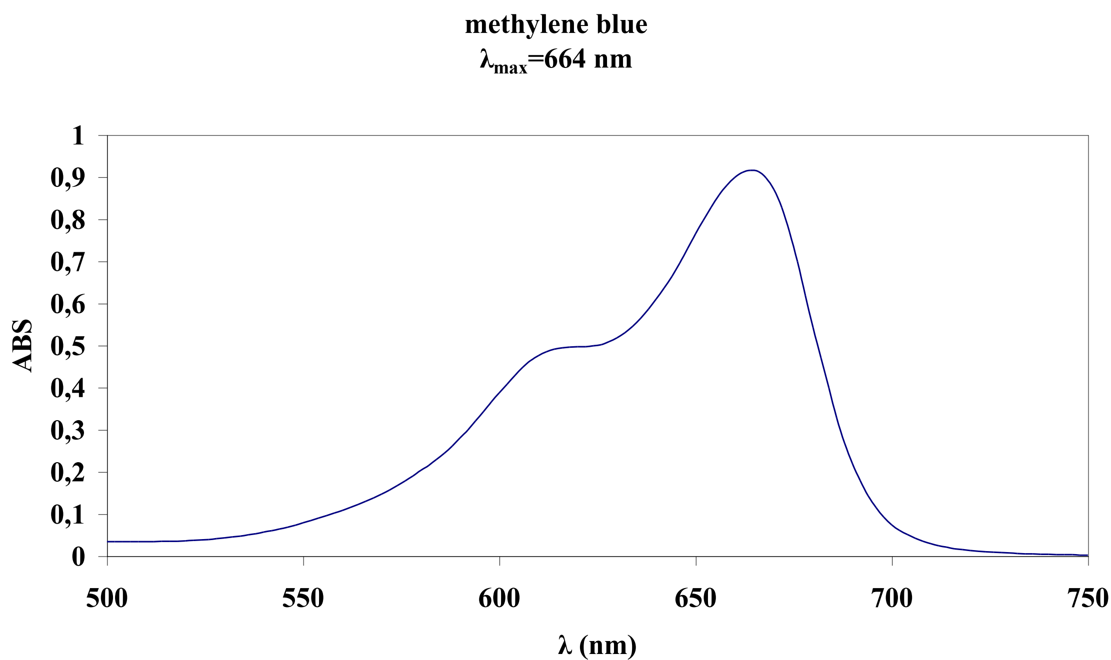
m ο αριθμός των μετρήσεων n δειγμάτων του ίδιου άγνωστου διαλύματος (μια μέτρηση για κάθε δείγμα)

$A_\chi$ η μέση τιμή των m μετρήσεων απορρόφησης

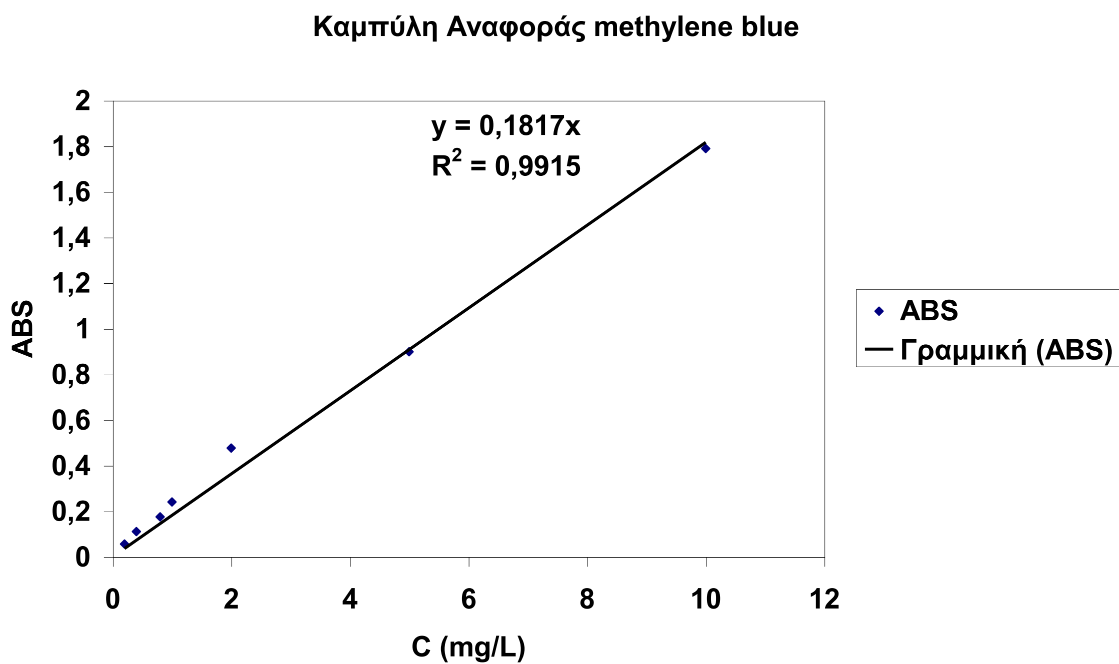
$S_{A/C}$ το σφάλμα της εκτίμησης της εξαρτημένης μεταβλητής πάνω στην ανεξάρτητη, το οποίο δίνεται από την έκφραση:

$$S_{A/C} = \left[\frac{\sum (A_i - \hat{A}_i)^2}{n-2}\right]^{1/2}$$

$\hat{A}_i = \alpha + bC_i$, i = 1, 2, …, n




**Εικόνα 1:** Methylene Blue




**Εικόνα 2:** Methylene Blue

# ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ METHYLENE BLUE ΣΕ ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΟΞΙΑΣ ΑΥΤΟΥΔΡΟΛΥΣΗ 160°C και 240°C

## Εισαγωγή

### 1.1. Προσρόφηση

Προσρόφηση είναι το χημικό φαινόμενο κατά το οποίο διάφορες επιφάνειες στερεών σωμάτων συγκρατούν ξένες ουσίες από υγρά. Η επιφάνεια που συγκρατεί τις ουσίες λέγεται προσροφητικό μέσο (absorbent), ενώ η συγκρατούμενη ουσία λέγεται προσροφούμενη ουσία (absorbate). Πολλά στερεά σώματα χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση διαφόρων προσμίξεων από υγρά. Τα κοινά προσροφητικά μέσα έχουν κατά κανόνα μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, ενώ τα πιο γνωστά από αυτά είναι το πυρίτιο (silica gel), το ενεργό αλουμίνιο ή ενεργή αλουμίνα (activated alumina) και ο ενεργός άνθρακας (activated carbon). Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ευρύτατα σαν προσροφητικό μέσο στη διαδικασία καθαρισμού του νερού και στις αντιασφυξιογόνες μάσκες.

Το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε αρχικά στις επιφάνειες στερεών ουσιών, οι οποίες είναι πηγές ελκτικών δυνάμεων, γιατί τα άτομά τους συνορεύουν μονόπλευρα με τα ομοειδή άτομα του πλέγματος του στερεού. Κατά αυτό τον τρόπο όμως δημιουργούνται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια του στερεού, η οποία μπορεί να συγκρατεί ξένα μόρια ή άτομα πολύ ισχυρά. Αργότερα το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε και σε υγρές επιφάνειες, οι οποίες όμως συγκρατούν ξένες ουσίες με λιγότερη δύναμη από ότι οι στερεές.

Το φαινόμενο της προσρόφησης συχνά συγχέεται με αυτό της απορρόφησης, οπότε θα ήταν σκόπιμο να διευκρινίσουμε την διαφορά μεταξύ των δυο φαινομένων. *Απορρόφηση* λέγεται το φαινόμενο κατά το οποίο τα μόρια της ξένης ουσίας εισέρχονται (διεισδύουν) ανάμεσα στα μόρια του απορροφητικού μέσου. Η *προσρόφηση* αντιθέτως είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο, αφού η προσροφούμενη ουσία συσσωρεύεται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Στην πραγματικότητα το φαινόμενο της προσρόφησης δε συμβαίνει αυτούσιο, αλλά πάντα συνοδεύεται και από το φαινόμενο της απορρόφησης σε μικρά επίπεδα:

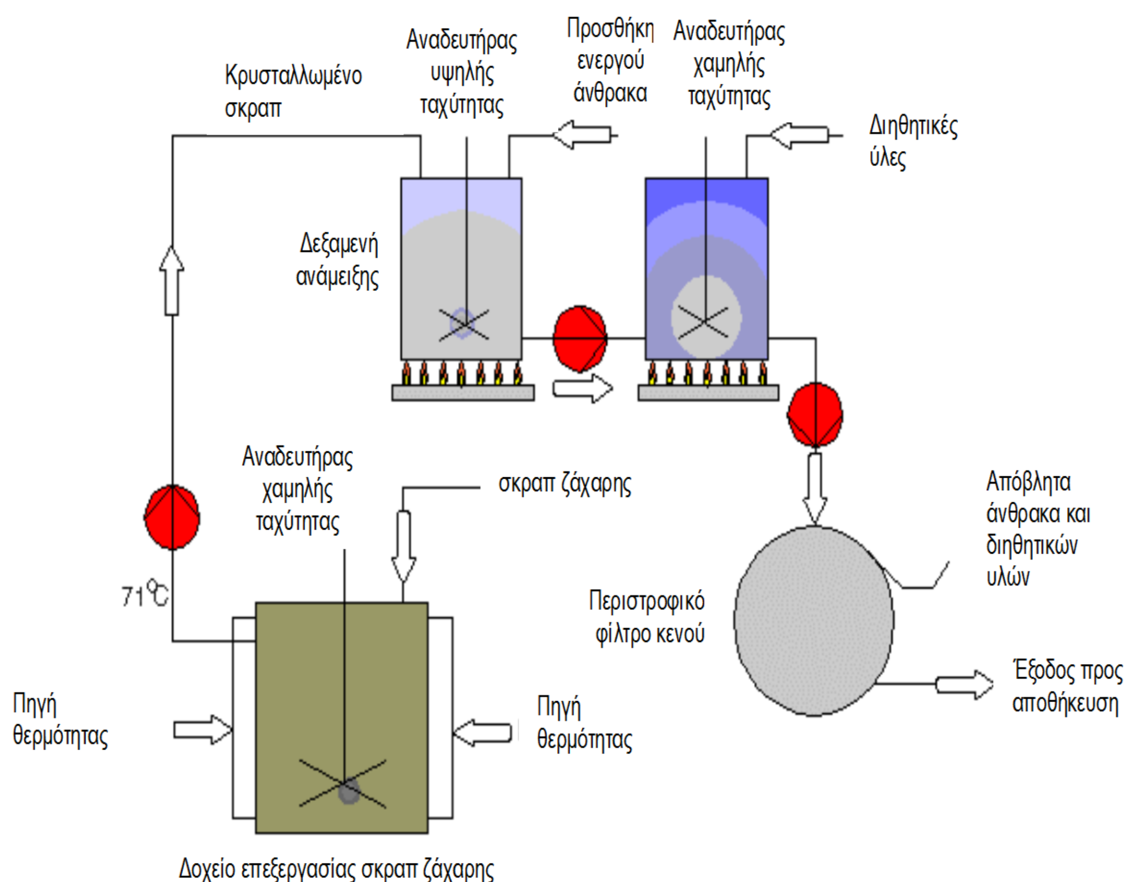
Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι γενικό και παρατηρείται σε πάρα πολλές περιπτώσεις, κυριότερες από τις οποίες είναι οι εξής:

***Προσρόφηση ατμών και αερίων από στερεά:***

Η συστηματική μελέτη του φαινομένου αυτού οδήγησε στην ανακάλυψη του ενεργού άνθρακα ως απορροφητικού μέσου μεγάλης ικανότητας και την χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιογόνες μάσκες.

***Προσρόφηση ουσιών σε διαλύματα από στερεά:***

Η προσρόφηση αυτή διακρίνεται σε τρεις υποκλάδους και συγκεκριμένα τη θετική, την αρνητική και την ουδέτερη προσρόφηση.




**Εικόνα 1** *Τυπικό διάγραμμα διεργασιών για την επεξεργασία σκραπ (καταλοίπων) ζάχαρης.*

***Προσρόφηση ουσιών από υγρά:***

Το παραπάνω φαινόμενο δεν είναι τόσο διαδεδομένο (τουλάχιστον στην βιομηχανία) όσο αυτό της προσρόφησης ουσιών από στερεά, αφού όπως έχει προαναφερθεί στην προσρόφηση ουσιών από στερεά αναπτύσσονται σαφέστερα μεγαλύτερες δυνάμεις.

Όταν ένα διάλυμα έρχεται σε επαφή με ένα στερεό προσροφητικό μέσο, μόρια της προσροφούμενης ουσίας μεταφέρονται από το υγρό στο στερεό, μέχρι που η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα να έρθει σε ισορροπία την προσροφούμενη ουσί στο στερεό. Η στοιχειώδης ισορροπία, σε μια δοσμένη θερμοκρασία, συνήθως αντιπροσωπεύεται από μια ισόθερμη προσρόφηση η οποία είναι η σχέση ανάμεσα στην προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας στερεού και στην συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου στο διάλυμα. Επειδή δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα μια εξίσωση για την περιγραφή όλων των μηχανισμών και των σχημάτων της ισόθερμης προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής του φαινομένου τα οποία αναφορικά είναι τα εξής:

- Η ισόθερμη του Langmuir για την προσρόφηση ενός προσροφητικού μέσου από υγρό διάλυμα.

- Η εξίσωση των Brunauer-Emmett-Teller (BET) που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαστρωματική προσρόφηση.

- Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich για τα αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις. Συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα.

Οι εφαρμογές της προσρόφησης είναι σημαντικότατες. Παρακάτω περιγράφονται ορισμένες από τις πιο διαδεδομένες:

- Χρησιμοποιώντας το φαινόμενο της προσρόφησης μπορούμε να επιτύχουμε υψηλό κενό σε περιπτώσεις χαμηλής θερμοκρασίας κατά τις οποίες η προσρόφηση αερίων από στερεά είναι έντονη. Αναφορικά, το κενό που μπορούμε να επιτύχουμε είναι της τάξης των $10^{-7}$ mmHg.

- Μια επίσης πολύ σημαντική εφαρμογή της προσρόφησης είναι ο διαχωρισμός μίγματος αερίων από ορισμένη προσροφητική ουσία, που παρουσιάζει ξεχωριστή

ικανότητα προσρόφησης για κάθε αέριο. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να διαχωρίσουμε τα ευγενή αέρια, καθώς τη γκαζολίνη και τα εξάνια από το πετρέλαιο.

- Μια από τις κυριότερες εφαρμογές της προσρόφησης είναι και η χρωματογραφία.

- Τέλος, άλλη μια εφαρμογή είναι ο καθαρισμός του νερού χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό μέσο τον ενεργό άνθρακα, καθώς και η χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιογόνες μάσκες, για την προστασία από τοξικά αέρια.

Η λειτουργία της προσρόφησης είναι ευρύτατα διαδεδομένη στη βιομηχανία. Μετά την διαδικασία της προσρόφησης το προσροφητικό μέσο είναι δυνατόν να πεταχθεί ύστερα από μια χρήση. Πρακτικά, όμως, τα οικονομικά της διαδικασίας κάνουν απαραίτητη την αναγέννηση του προσροφητικού μέσου με απώτερο σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του. Στη βιομηχανία, ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιείται κατά κανόνα ο ενεργός άνθρακας (Εικόνα 1) ο οποίος μπορεί να αναγεννηθεί είτε χημικά είτε θερμικά.

- Στη χημική αναγέννηση, ο ενεργός άνθρακας έρχεται σε επαφή με χημικά που αποσυνθέτουν ή οξειδώνουν τα ξένα σώματα που προσροφήθηκαν. Η χημική αναγέννηση είναι μόνο μερικώς δραστική στο να ξαναδίνει την ικανότητα της προσρόφησης στον ενεργό άνθρακα και επομένως χρησιμοποιείται ελάχιστα.

- Η *θερμική διαδικασία* αναγέννησης του ενεργού άνθρακα έχει τρία κύρια βήματα:

    - Την εξάτμιση του νερού κοντά στους 100 $^{o}$C
    - Το ψήσιμο του ενεργού άνθρακα σε θερμοκρασίες έως 800 $^{0}$C
    - Την ενεργοποίησή του μεταξύ 800 $^{0}$C και 950 $^{0}$C.

Οι απώλειες του άνθρακα, κατά την διάρκεια της θερμής αναγέννησής κυμαίνονται συνήθως από 5-10% της ποσότητάς του. Επομένως με αυτή την μέθοδο επιτυγχάνεται μείωση των εξόδων της διαδικασίας της προσρόφησης.

### 1.2. Ισορροπία – ισόθερμες προσρόφησης

Η ισόθερμη προσρόφησης αντιπροσωπεύει τη σχέση ισορροπίας ανάμεσα στη συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στη ρευστή φάση και στη συγκέντρωση στα σωματίδια του προσροφητικού υλικού σε δεδομένη θερμοκρασία. Στην περίπτωση των αερίων η συγκέντρωση εκφράζεται συνήθως ως ποσοστό moles ή ως μερική πίεση, ενώ στα υγρά η συγκέντρωση μετριέται συχνά σε μονάδες μάζας ανά όγκο, όπως mg/L (ppm) ή μg/L (ppb). Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο στερεό εκφράζεται συνήθως ως μάζα που προσροφάται ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού. Επειδή δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα μια εξίσωση για την περιγραφή όλων των μηχανισμών και των σχημάτων της ισόθερμης προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής του φαινομένου, τα οποία αναφορικά είναι τα εξής:

Η ισόθερμη του Langmuir η οποία ισχύει στις περισσότερες περιπτώσεις προσρόφησης αερίων σε στερεό προσροφητικό μέσο. Η εξίσωση των Brunauer-Emmett-Teller (BET) που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαστρωματική προσρόφηση.

Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich για ετερογενή προσρόφηση σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα.

#### *1.2.1. Είδη ισόθερμων*

Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζονται μερικές τυπικές ισόθερμες. Η γραμμική ισόθερμη ξεκινά από την αρχή των αξόνων και η ποσότητα που προσροφάται είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του ρευστού. Οι ισόθερμες που είναι κυρτές προς τα επάνω είναι οι “προτιμώμενες”, επειδή μπορεί να επιτευχθεί ένα σχετικά υψηλό φορτίο στερεού όταν η συγκέντρωση στο ρευστό είναι μικρή. Η ισόθερμη Langmuir κατατάσσεται στις προτιμώμενες· όταν η σταθερά της προσρόφησης είναι μεγάλη και το γινόμενο της σταθεράς επί την αρχική συγκέντρωση του ρευστού είναι πολύ μεγαλύτερο της μονάδας η ισόθερμη είναι ισχυρά προτιμώμενη, ενώ όταν το γινόμενο της σταθεράς

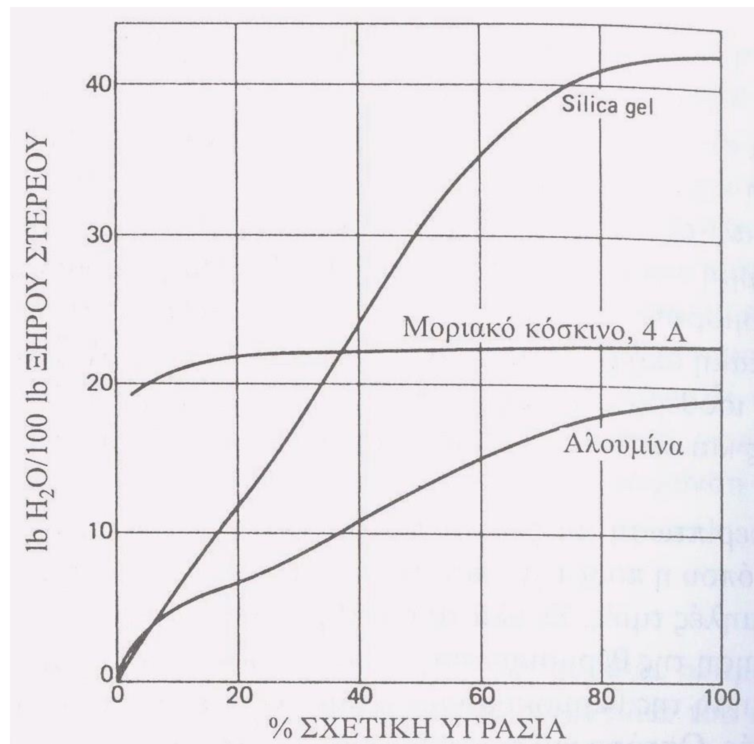
επί την αρχική συγκέντρωση του ρευστού είναι μικρότερο της μονάδας η ισόθερμη είναι σχεδόν γραμμική. Η ισόθερμη Langmuir βασίζεται στην παραδοχή της ομοιόμορφης επιφάνειας, η οποία δεν ισχύει, όμως η σχέση που την περιγράφει ισχύει με καλή ακρίβεια για τα αέρια τα οποία προσροφώνται ασθενώς. Για ισχυρά προτιμώμενες ισόθερμες η εμπειρική εξίσωση Freundlich δίνει καλύτερη προσομοίωση, ιδιαίτερα για την προσρόφηση από υγρά. Η οριακή περίπτωση μιας πολύ προτιμώμενης ισόθερμης είναι η μη αντιστρεπτή προσρόφηση, όπου η ποσότητα που προσροφάται είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης μέχρι πολύ χαμηλές τιμές. Σε όλα τα συστήματα η ποσότητα που προσροφάται μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ακόμα και σε περιπτώσεις που χαρακτηρίζονται μη αντιστρεπτές. Ωστόσο για την εκρόφηση απαιτείται πολύ υψηλότερη θερμοκρασία, όταν η προσρόφηση είναι ισχυρά προτιμώμενη ή μη αντιστρεπτή παρά όταν οι ισόθερμες είναι γραμμικές.

Μια ισόθερμη που είναι κοίλη προς τα επάνω χαρακτηρίζεται " μη προτιμώμενη" επειδή επιτυγχάνονται σχετικά χαμηλά φορτία στερεού και επειδή δημιουργεί μέσα στην κλίνη ζώνες μεταφοράς μάζας με μεγάλο μήκος. Οι ισόθερμες αυτού του τύπου είναι σπάνιες, αξίζει όμως τον κόπο να μελετηθούν γιατί βοηθούν στην καλύτερη κατανόηση της διαδικασίας αναγέννησης του προσροφητικού μέσου.




**Εικόνα 2** Ισόθερμες προσρόφησης.

Για να φανεί η ποικιλία των σχημάτων των ισόθερμων για ένα μόνο προσροφητικό, παρουσιάζονται δεδομένα προσρόφησης του νερού από τον αέρα σε τρία ξηραντικά μέσα, Σχήμα 1.4. Το silica gel έχει μια σχεδόν γραμμική ισόθερμη για σχετική υγρασία μέχρι 50 % και η τελική δυναμικότητά του είναι περίπου διπλάσια των άλλων στερεών. Σε υψηλά ποσοστά υγρασίας οι μικροί πόροι γεμίζουν με υγρό με τριχοειδή συμπύκνωση και η ολική ποσότητα που προσροφάται εξαρτάται από τον όγκο των μικρών πόρων και όχι μόνο από την ειδική επιφάνεια. Το νερό συγκρατείται πολύ ισχυρά από τα μοριακά κόσκινα και η προσρόφηση του είναι σχεδόν μη αντιστρεπτή, όμως ο όγκος των πόρων δεν είναι τόσο μεγάλος όσο του silica gel. Οι καμπύλες του σχήματος βασίζονται στη σχετική υγρασία, με αποτέλεσμα οι ισόθερμες να πέφτουν πάνω σε μια μόνο καμπύλη για μια περιοχή θερμοκρασιών. Αξίζει να σημειωθεί ότι, με εξαίρεση τα μοριακά κόσκινα, η ποσότητα που προσροφάται σε μια δεδομένη μερική πίεση μειώνεται κατά πολύ με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για τον αέρα που περιέχει 1 % H2O στους 20oC ισχύει H R = 7,6 mm Hg/17,52*100 = 43,4% και η ποσότητα που προσροφάται στο silica gel είναι W = 0,26 lb/lb. Για την ίδια συγκέντρωση στους 40oC, H R = 7,6 mm Hg/55,28*100 = 13,7% και W = 0,082 lb/lb.

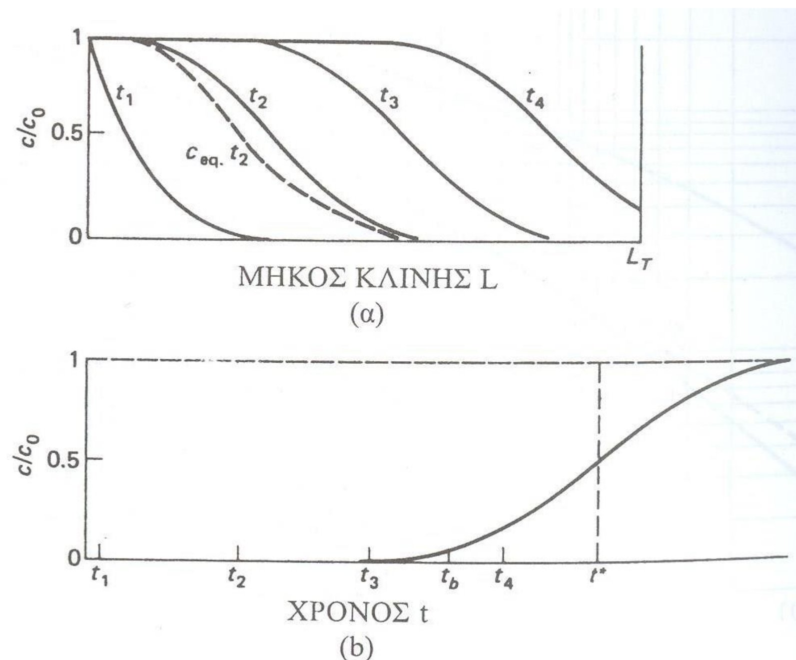



**Εικόνα 3** Ισόθερμες προσρόφησης για νερό σε αέρα από 20 έως 50oC.

*1.2.2. Αρχές της προσρόφησης – Διαγράμματα συγκέντρωσης σε σταθεροποιημένες κλίνες*

Κατά την προσρόφηση σε μια σταθεροποιημένη κλίνη οι συγκεντρώσεις στο ρευστό και στο στερεό μεταβάλλονται με το χρόνο και με τη θέση στην κλίνη. Αρχικά η μεταφορά μάζας λαμβάνει χώρα κυρίως κοντά στην είσοδο της κλίνης, όπου το ρευστό έρχεται για πρώτη φορά σε επαφή με το προσροφητικό. Αν το στερεό δεν περιέχει αρχικά προσροφούμενη ουσία, η συγκέντρωση στο ρευστό μειώνεται εκθετικά με την απόσταση και γίνεται ουσιαστικά ίση με το μηδέν πριν το τέλος της κλίνης. Αυτό το προφίλ της συγκέντρωσης παρουσιάζεται ως καμπύλη t1 στην εικόνα 4 (α), όπου c/c0 είναι ο λόγος της συγκέντρωσης του ρευστού προς την αρχική συγκέντρωση της τροφοδοσίας. Μετά από μερικά λεπτά το στερεό κοντά στην είσοδο γίνεται σχεδόν κορεσμένο και το μεγαλύτερο μέρος της μεταφοράς μάζας λαμβάνει χώρα μακριά από την είσοδο. Το προφίλ της συγκέντρωσης αποκτά σχήμα S, όπως φαίνεται από την καμπύλη t2. Η περιοχή όπου πραγματοποιείται το μεγαλύτερο μέρος της μεταβολής συγκέντρωσης ονομάζεται ζώνη μεταφοράς μάζας και τα όρια που συνήθως λαμβάνονται είναι οι τιμές του λόγου c/c0 από 0,95 έως

0,05. Με την πάροδο του χρόνου η ζώνη μεταφοράς μετακινείται προς τα κάτω στην κλίνη, όπως φαίνεται από τα προφίλ t3 και t4. Παρόμοια προφίλ μπορούν να σχεδιαστούν και για τη μέση συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο στερεό. Όπως φαίνεται από το σχήμα των προφίλ αυτών στην είσοδο το στερεό είναι σχεδόν κορεσμένο, στη ζώνη μεταφοράς μάζας εμφανίζεται μια μεγάλη μεταβολή, ενώ στο τέλος της κλίνης η συγκέντρωση είναι ίση με μηδέν. Αντί να σχεδιαστεί η πραγματική συγκέντρωση στο στερεό, στο διάγραμμα παρουσιάζεται (με τη μορφή διακεκομμένης γραμμής) η συγκέντρωση στο ρευστό σε ισορροπία με το στερεό σε χρόνο t2. Η συγκέντρωση αυτή θα πρέπει να είναι πάντα μικρότερη από την πραγματική συγκέντρωση του ρευστού. Η διαφορά των συγκεντρώσεων (ή κινητήρια δύναμη) είναι μεγάλη στα σημεία όπου το προφίλ της συγκέντρωσης είναι απότομο και η μεταφορά μάζας είναι ταχύτατη.




**Εικόνα 4** (α) Προφίλ συγκέντρωσης και (b) καμπύλη διάσπασης για προσρόφηση σε σταθεροποιημένη κλίνη.

*1.2.3. Καμπύλες διάσπασης (breakthrough curves)*

Οι σταθεροποιημένες κλίνες οι οποίες περιλαμβάνουν εσωτερικές διατάξεις που θα επέτρεπαν τη μέτρηση των προφίλ της συγκέντρωσης είναι πολύ λίγες. Ωστόσο αυτά τα προφίλ μπορούν να προβλεφθούν και να χρησιμοποιηθούν για το σχεδιασμό της γραφικής παράστασης της συγκέντρωσης του ρευστού που εξέρχεται από την κλίνη ως προς το χρόνο. Η καμπύλη της εικόνας 4 (b) ονομάζεται καμπύλη διάσπασης. Σε χρόνους t1 και t2 η συγκέντρωση εξόδου πρακτικά είναι ίση με μηδέν, όπως φαίνεται και στην εικόνα 4(α). Όταν η συγκέντρωση αποκτήσει κάποια οριακή επιτρεπτή τιμή, ή κάποιο σημείο διάσπασης η ροή διακόπτεται ή οδηγείται σε μια καινούρια κλίνη προσροφητικού. Το σημείο διάσπασης λαμβάνεται συχνά ως σχετική συγκέντρωση 0,05 ή 0,10 και αφού μια τέτοια υψηλή συγκέντρωση συναντάται μόνο στο τελευταίο κομμάτι του ρευστού, το μέσο κλάσμα της διαλυμένης ουσίας που απομακρύνεται από την αρχή έως το σημείο διάσπασης είναι συχνά ίσο με 0,99 ή και μεγαλύτερο.

Αν συνεχιστεί η προσρόφηση και μετά το σημείο διάσπασης, η συγκέντρωση αυξάνεται σε 0,5 περίπου και στη συνέχεια προσεγγίζει λίγο πιο αργά το 1.0, όπως φαίνεται στην εικόνα 4 (b). Αυτή η καμπύλη σχήματος S είναι παρόμοια με τα προφίλ της εσωτερικής συγκέντρωσης και πολλές φορές είναι συμμετρική. Με τη βοήθεια ισοζυγίων μάζας μπορεί να αποδειχθεί ότι το εμβαδό της επιφάνειας ανάμεσα στην καμπύλη και σε μια γραμμή στο c/c0 = 1,0 είναι ανάλογο με την ολική ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που προσροφάται, αν όλη η κλίνη έρθει σε ισορροπία με την τροφοδοσία. Η ποσότητα που προσροφάται είναι επίσης ανάλογη με το εμβαδό της ορθογωνικής επιφάνειας στα αριστερά της διακεκομμένης γραμμής στο t*, που είναι ο ιδανικός χρόνος προσρόφησης για κατακόρυφη καμπύλη διάσπασης. Όταν η καμπύλη είναι συμμετρική, το t* αντιπροσωπεύει επίσης το χρόνο στον οποίο ο λόγος c/c0 προσεγγίζει το 0,5. η μετακίνηση του μετώπου της προσρόφησης μέσα στην κλίνη και η επίδραση των μεταβλητών της διεργασίας στο t* μπορούν να προσδιοριστούν με ένα απλό ισοζύγιο μάζας.

**Εξοπλισμός – Υλικά**

Προσροφητικού υλικού

Χρησιμοποιήθηκε άχυρο φακής απροκατέργαστο, πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160$^o$C+0min, πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160$^o$C+20min πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160$^o$C+50min, πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240$^o$C+0min, πριονίδι οξιας αυτουδρόλυση 240$^o$C+20min,

Εξοπλισμός

I. 1000 ml διαλύματος 14,6 mg/ml methylene blue
II. ποτήρι ζέσεως 1000 ml
III. 1 g άχυρο φακής απροκατέργαστο, πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160$^o$C+0min, πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160$^o$C+20min πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160$^o$C+50min, πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240$^o$C+0min, πριονίδι οξιας αυτουδρόλυση 240$^o$C+20min,
IV. αναδευτήρας
V. στατό με δοκιμαστικούς σωλήνες
VI. ογκομετρική φιάλη
VII. σιφώνιο 10 ml
VIII. φασματοφωτόμετρο UV/VIS
IX. «Καρουσέλ» 6 θέσεων και κυβέτες βάσης 1×1 cm μιας χρήσεως για VIS (ορατό φάσμα φωτός )
X. φίλτρα nylon 0,64 μm

**Πειραματική διαδικασία**

1. Τοποθετούμε 1000 ml δλμ methylene blue στο ποτήρι ζέσεως .
2. Ρίχνουμε 1 g άχυρο, και ανακατεύουμε με τον αναδευτήρα.
3. Κάθε 5 min (και για t=0) παίρνουμε δείγμα 10 ml από το δλμ με σιφώνι
4. Φιλτράρουμε αμέσως το δείγμα για να απομακρύνουμε το στερεό και το αποθηκεύουμε σε δοκιμαστικό σωλήνα
5. Αφού γεμίσουμε 5 δοκιμαστικούς σωλήνες παίρνουμε 3,5 ml από τον καθένα και γεμίζουμε 5 κυβέτες στο «Καρουσέλ» (η 1η από τις 6 κυβέτες γεμίζεται με νερό απιονισμένο)
6. Μετράμε την ABS (απορρόφηση) σε κάθε δείγμα με το φασματοφωτόμετρο UV/VIS για μήκος κύματος $\lambda = 664\, nm$ για το methylene blue και αποθηκεύουμε τις τιμές.
7. Επαναλαμβάνουμε τις μετρήσεις και για τα 20 συνολικά δείγματα από μία έως δυο φορές για το καθένα
8. Αποθηκεύουμε και εκτυπώνουμε τις μετρήσεις

**Επεξεργασία των Πειραματικών Αποτελεσμάτων**

Για την κινητική της προσρόφησης της χρωστικής ουσίας methylene blue χρησιμοποιούμε την εξίσωση Lagegren (1898):

(1.1)

Όπου, q και $q_t$ είναι το ποσό του μετάλλου που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (σε mg/g) για χρόνο ισορροπίας (t→∞) και χρόνο t, αντίστοιχα. Το k είναι μια σταθερά πρώτης τάξης (σε $min^{-1}$). Η εξίσωση Lagegren μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

(1.2)

Όπου, τα C, Co και Ce είναι οι συγκεντρώσεις του methylene blue στον όγκο του διαλύματος σε χρόνο t, μηδέν και t→∞, αντίστοιχα. Το m είναι η μάζα του χρησιμοποιούμενου μετάλλου σε (g). Με επιπλέον τροποποιήσεις η εξίσωση (3.1.2) γίνεται:

(1.3)

Λογαριθμίζοντας την (1.3), παίρνουμε:

(1.4)

Για τη συγκέντρωση Ce υποθέτονται τιμές από το 0 ως την μικρότερη ακέραια τιμή της συγκέντρωσης C. Έτσι, για κάθε τιμή του $C_\infty$ υπολογίζεται το
y=ln(C-Ce) και σχεδιάζεται το διάγραμμά του συναρτήσει του χρόνου t (min).

Στην συνέχεια μετά την προσθήκη της γραμμής τάσης λαμβάνεται η εξίσωσή της, που είναι της μορφής $y = a + b \cdot x$ όπου y=ln(C-Ce) και x ο χρόνος t.

Σε αντιστοιχία με την (1.4) έχουμε ότι k=-b και

Στην συνέχεια για τις τιμές του $C_0$, k και Ce που βρέθηκαν, γίνεται υπολογισμός της θεωρητικής τιμής της συγκέντρωσης:

(1.5)

Τέλος υπολογίζεται το τυπικό σφάλμα απόκλισης με τη βοήθεια του εξής τύπου:

$$s = \sqrt{\frac{\sum\left(C - C_{\theta\varepsilon\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\acute{o}}\right)^2}{n - p}} \qquad (1.6)$$

Όπου, n οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν (n=20) και p οι παράμετροι (p=3, δηλ. a, b, Ce). Για τις διάφορες τιμές Ce υπολογίζονται οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις s. Για την μικρότερη τιμή του s (αυτή που πλησιάζει περισσότερο το 0) θα έχουμε και την βέλτιστη τιμή του Ce, $C_0$ και k. Για αυτές τις τιμές γίνεται υπολογισμός του $C_{\theta\varepsilon\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\acute{o}}$ και σχεδιάζεται η γραφική παράσταση αυτού συναρτήσει του χρόνου.

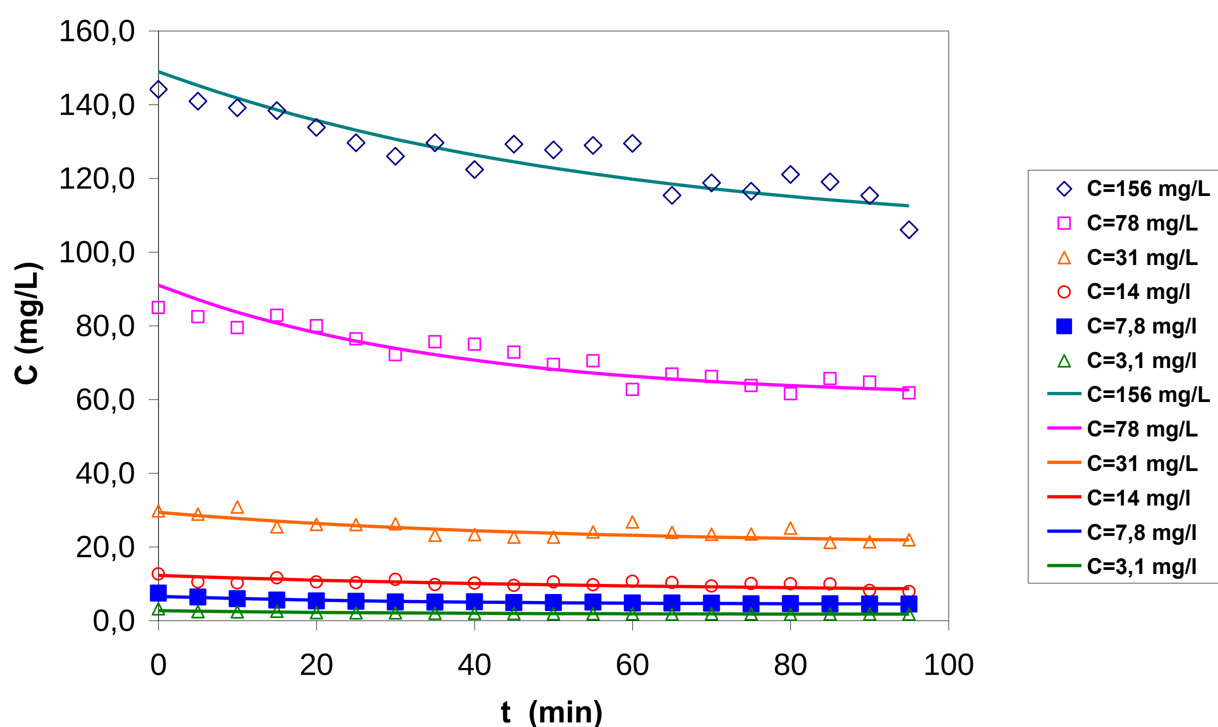
**Παρουσίαση Αποτελεσμάτων**

**Methylene Blue, 1g άχυρο φακής απροκατέργαστο**

**Πινάκας 1**: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε 1g άχυρο άχυρο φακής απροκατέργαστο.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 144,2 | 85,0 | 29,8 | 12,7 | 7,5 | 3,2 | 149,0 | 91,0 | 29,4 | 12,3 | 6,6 | 2,7 |
| **5** | 140,9 | 82,4 | 28,9 | 10,5 | 6,4 | 2,4 | 145,2 | 87,1 | 28,5 | 11,9 | 6,3 | 2,6 |
| **10** | 139,2 | 79,5 | 30,8 | 10,2 | 5,9 | 2,4 | 141,8 | 83,7 | 27,7 | 11,6 | 6,0 | 2,4 |
| **15** | 138,4 | 82,8 | 25,4 | 11,6 | 5,5 | 2,5 | 138,6 | 80,7 | 27,0 | 11,3 | 5,8 | 2,3 |
| **20** | 133,8 | 80,0 | 26,1 | 10,5 | 5,3 | 2,2 | 135,7 | 78,1 | 26,4 | 11,0 | 5,6 | 2,2 |
| **25** | 129,7 | 76,5 | 26,1 | 10,3 | 5,2 | 2,1 | 133,1 | 75,9 | 25,8 | 10,7 | 5,4 | 2,2 |
| **30** | 126,0 | 72,2 | 26,3 | 11,1 | 5,0 | 2,1 | 130,6 | 73,9 | 25,3 | 10,5 | 5,2 | 2,1 |
| **35** | 129,7 | 75,7 | 23,2 | 9,8 | 5,0 | 2,0 | 128,4 | 72,1 | 24,8 | 10,3 | 5,1 | 2,0 |
| **40** | 122,4 | 75,0 | 23,3 | 10,2 | 5,1 | 2,0 | 126,4 | 70,6 | 24,4 | 10,1 | 5,0 | 2,0 |
| **45** | 129,3 | 72,8 | 22,6 | 9,6 | 4,9 | 1,9 | 124,5 | 69,3 | 24,0 | 9,9 | 4,9 | 1,9 |
| **50** | 127,7 | 69,5 | 22,6 | 10,5 | 4,9 | 1,9 | 122,8 | 68,2 | 23,7 | 9,7 | 4,9 | 1,9 |
| **55** | 128,9 | 70,5 | 24,0 | 9,7 | 5,0 | 1,9 | 121,2 | 67,2 | 23,4 | 9,5 | 4,8 | 1,9 |
| **60** | 129,5 | 62,7 | 26,8 | 10,7 | 4,8 | 1,9 | 119,8 | 66,3 | 23,1 | 9,4 | 4,7 | 1,8 |
| **65** | 115,4 | 66,9 | 23,9 | 10,3 | 4,8 | 1,8 | 118,4 | 65,5 | 22,9 | 9,3 | 4,7 | 1,8 |
| **70** | 118,8 | 66,2 | 23,4 | 9,4 | 4,7 | 1,8 | 117,2 | 64,9 | 22,7 | 9,1 | 4,6 | 1,8 |
| **75** | 116,5 | 63,8 | 23,5 | 10,1 | 4,6 | 1,8 | 116,1 | 64,3 | 22,5 | 9,0 | 4,6 | 1,8 |
| **80** | 121,1 | 61,6 | 25,1 | 10,0 | 4,6 | 1,7 | 115,1 | 63,8 | 22,3 | 8,9 | 4,6 | 1,8 |
| **85** | 119,1 | 65,7 | 21,2 | 9,9 | 4,5 | 1,8 | 114,2 | 63,3 | 22,2 | 8,8 | 4,6 | 1,8 |
| **90** | 115,3 | 64,7 | 21,4 | 8,2 | 4,5 | 1,8 | 113,3 | 63,0 | 22,0 | 8,7 | 4,5 | 1,8 |
| **95** | 106,1 | 61,8 | 21,9 | 7,9 | 4,5 | 1,8 | 112,5 | 62,6 | 21,9 | 8,7 | 4,5 | 1,8 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 103,9 | 60,3 | 20,8 | 7,7 | 4,4 | 1,7 |
| **Co** | 149,0 | 91,0 | 29,4 | 12,3 | 6,6 | 2,7 |
| **k** | 0,0174 | 0,0272 | 0,0218 | 0,0168 | 0,0314 | 0,0328 |
| **sum** | 422,27 | 174,421 | 45,6256 | 13,1067 | 1,10763 | 0,3341 |
| **n-p** | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| **s** | 4,84349 | 3,11288 | 1,59209 | 0,85332 | 0,24806 | 0,13624 |

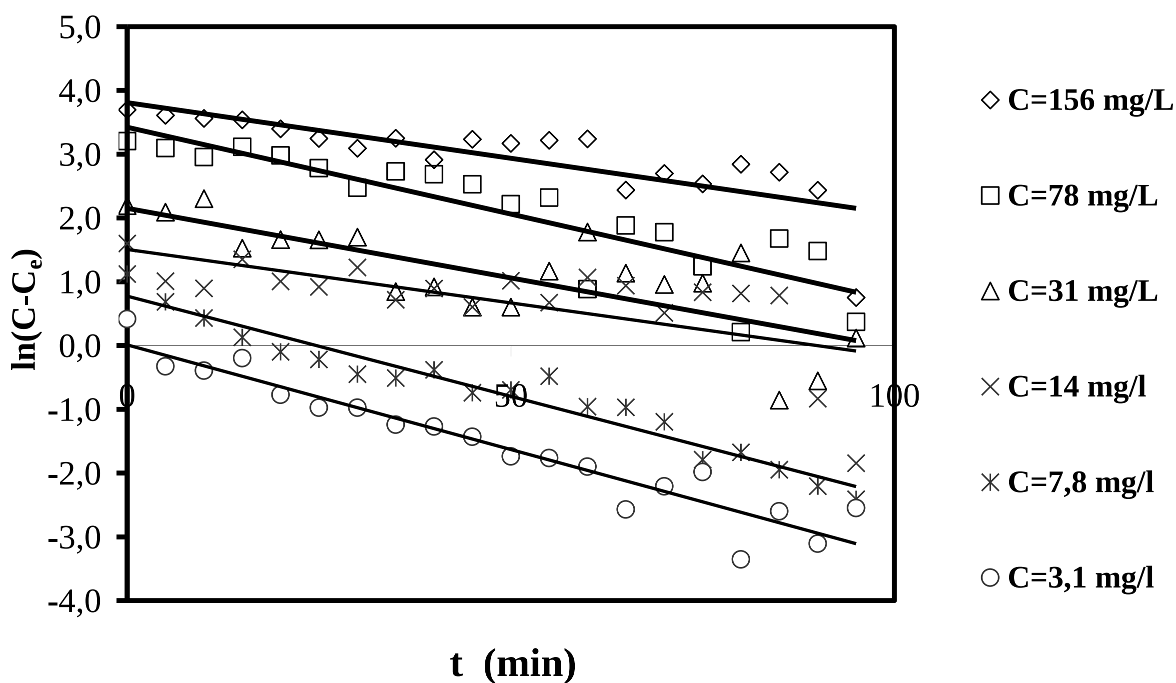



**Γραφική 1 :** Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από 1g άχυρο φακής απροκατέργαστο όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

**Πίνακας 2:** Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε 1g άχυρο φακής απροκατέργαστο.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 3,69532 | 3,20449 | 2,19396 | 1,59821 | 1,12045 | 0,41559 |
| **5** | 3,61118 | 3,0959 | 2,09085 | 1,0105 | 0,68466 | -0,3278 |
| **10** | 3,56174 | 2,95309 | 2,30339 | 0,89696 | 0,43167 | -0,39438 |
| **15** | 3,54017 | 3,11404 | 1,52739 | 1,35228 | 0,1288 | -0,19905 |
| **20** | 3,39783 | 2,98088 | 1,66177 | 1,00658 | -0,0989 | -0,77468 |
| **25** | 3,24771 | 2,78131 | 1,65692 | 0,91925 | -0,21841 | -0,9763 |
| **30** | 3,09364 | 2,47166 | 1,6998 | 1,22399 | -0,44791 | -0,9763 |
| **35** | 3,24884 | 2,72978 | 0,84517 | 0,71646 | -0,51021 | -1,24202 |
| **40** | 2,91391 | 2,68471 | 0,91814 | 0,89275 | -0,38026 | -1,27003 |
| **45** | 3,23302 | 2,52718 | 0,60192 | 0,60555 | -0,7411 | -1,43136 |
| **50** | 3,16977 | 2,21525 | 0,60192 | 1,0144 | -0,69536 | -1,74088 |
| **55** | 3,21927 | 2,31894 | 1,16666 | 0,6712 | -0,48022 | -1,76378 |
| **60** | 3,24095 | 0,88479 | 1,78054 | 1,06809 | -0,95877 | -1,89998 |
| **65** | 2,43792 | 1,88179 | 1,13467 | 0,93985 | -0,96939 | -2,57276 |
| **70** | 2,69916 | 1,77758 | 0,9576 | 0,51085 | -1,19614 | -2,20776 |
| **75** | 2,53254 | 1,2388 | 0,97676 | 0,83682 | -1,79119 | -1,98285 |
| **80** | 2,8411 | 0,20786 | 1,45293 | 0,81473 | -1,67668 | -3,35617 |
| **85** | 2,71776 | 1,67652 | -0,85582 | 0,78474 | -1,94853 | -2,599 |
| **90** | 2,43307 | 1,48143 | -0,55426 | -0,83309 | -2,20623 | -3,10709 |
| **95** | 0,75194 | 0,36995 | 0,11686 | -1,84433 | -2,40921 | -2,5472 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 103,934 | 60,321 | 20,8217 | 7,74843 | 4,40442 | 1,70857 |
| **Co** | 148,9682 | 91,0135 | 29,4121 | 12,2542 | 6,57353 | 2,7201 |
| **ln(Co-Ce)** | 3,8074 | 3,4240 | 2,1506 | 1,5054 | 0,7743 | 0,0115 |
| **k** | 0,0174 | 0,0272 | 0,0218 | 0,0168 | 0,0314 | 0,0328 |
| **R** | -0,7924 | -0,8834 | -0,7648 | -0,6509 | -0,9736 | -0,9556 |
| **R^2** | 0,6278 | 0,7804 | 0,5849 | 0,4237 | 0,9478 | 0,9131 |

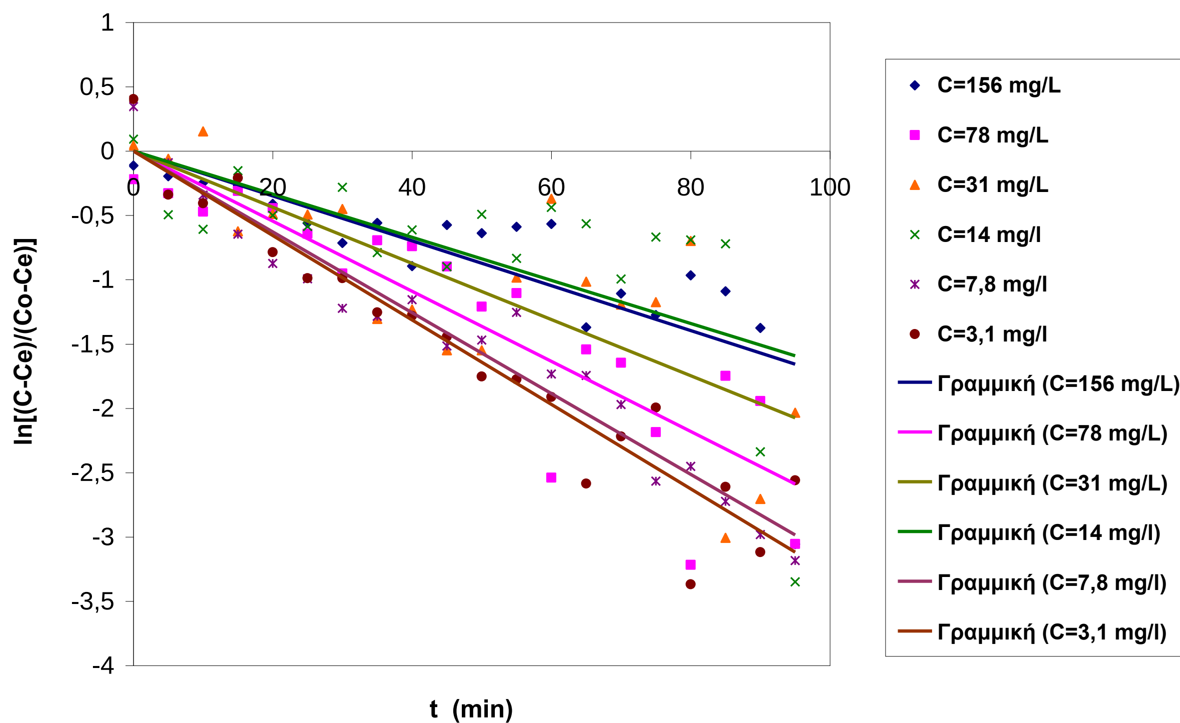



**Γραφική 2:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$, ln(C-$C_e$), συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g άχυρο φακής απροκατέργαστο.

**Πίνακας 3:** Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g άχυρο φακής απροκατέργαστο.

| **(min)** | **C=156 mg/L** | **C=78 mg/L** | **C=31 mg/L** | **C=14 mg/l** | **C=7,8 mg/l** | **C=3,1 mg/l** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | -0,11211 | -0,21953 | 0,04331 | 0,09285 | 0,34613 | 0,40412 |
| **5** | -0,19624 | -0,32812 | -0,0598 | -0,49486 | -0,08965 | -0,33926 |
| **10** | -0,24568 | -0,47093 | 0,15274 | -0,6084 | -0,34265 | -0,40584 |
| **15** | -0,26725 | -0,30998 | -0,62325 | -0,15309 | -0,64552 | -0,21051 |
| **20** | -0,4096 | -0,44314 | -0,48887 | -0,49878 | -0,87322 | -0,78615 |
| **25** | -0,55971 | -0,64271 | -0,49373 | -0,58611 | -0,99273 | -0,98777 |
| **30** | -0,71378 | -0,95236 | -0,45084 | -0,28137 | -1,22223 | -0,98777 |
| **35** | -0,55859 | -0,69423 | -1,30548 | -0,78891 | -1,28453 | -1,25348 |
| **40** | -0,89352 | -0,73931 | -1,2325 | -0,61262 | -1,15458 | -1,28149 |
| **45** | -0,57441 | -0,89684 | -1,54873 | -0,89981 | -1,51542 | -1,44282 |
| **50** | -0,63765 | -1,20877 | -1,54873 | -0,49096 | -1,46968 | -1,75234 |
| **55** | -0,58815 | -1,10508 | -0,98399 | -0,83416 | -1,25454 | -1,77524 |
| **60** | -0,56647 | -2,53923 | -0,37011 | -0,43727 | -1,73309 | -1,91144 |
| **65** | -1,3695 | -1,54223 | -1,01598 | -0,56551 | -1,74371 | -2,58423 |
| **70** | -1,10826 | -1,64644 | -1,19305 | -0,99452 | -1,97046 | -2,21922 |
| **75** | -1,27488 | -2,18521 | -1,17388 | -0,66854 | -2,56551 | -1,99431 |
| **80** | -0,96633 | -3,21616 | -0,69771 | -0,69063 | -2,45099 | -3,36763 |
| **85** | -1,08966 | -1,7475 | -3,00647 | -0,72062 | -2,72285 | -2,61046 |
| **90** | -1,37435 | -1,94259 | -2,7049 | -2,33845 | -2,98055 | -3,11855 |
| **95** | -3,05549 | -3,05407 | -2,03379 | -3,34969 | -3,18353 | -2,55866 |

| Ce | 103,934 | 60,321 | 20,8217 | 7,74843 | 4,40442 | 1,70857 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Co | 148,968 | 91,0135 | 29,4121 | 12,2542 | 6,57353 | 2,7201 |
| k | 0,0174 | 0,0272 | 0,0218 | 0,0168 | 0,0314 | 0,0328 |



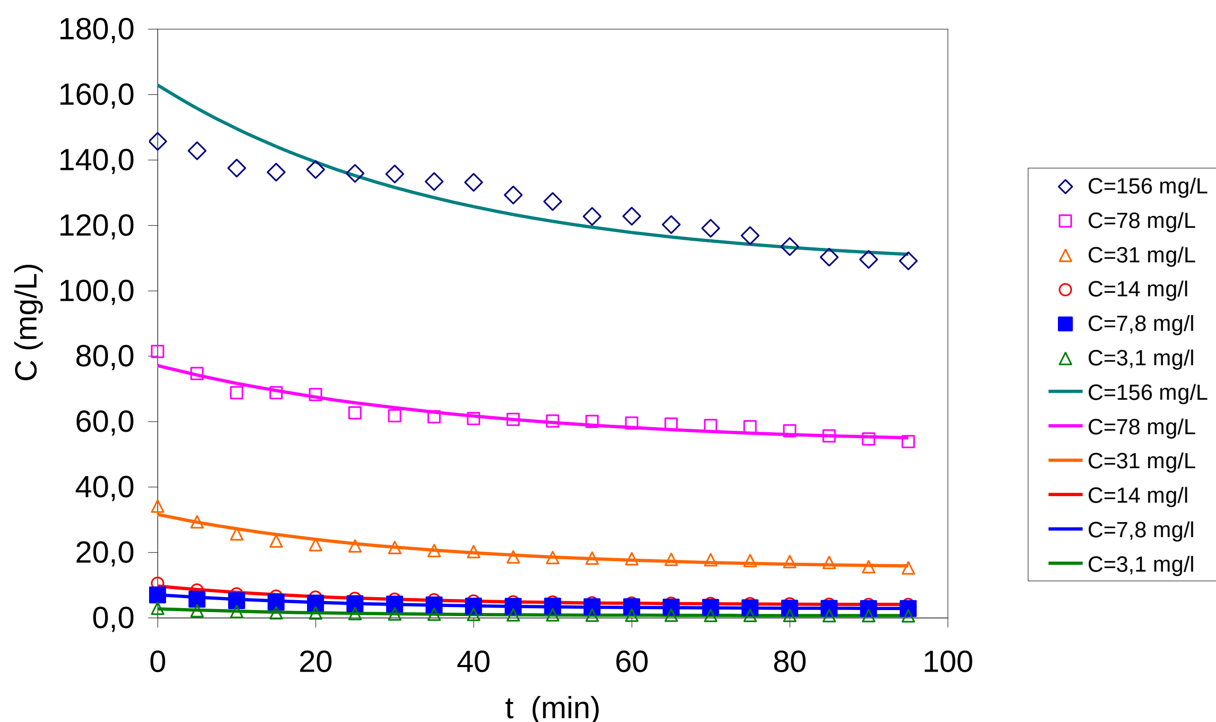

**Γραφική 3:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$).

**Methylene Blue, 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160$^0$C+0min**

**Πινάκας 4**: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160$^0$C+0min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 145,7 | 81,4 | 34,2 | 10,5 | 7,0 | 3,0 | 162,9 | 77,1 | 31,6 | 9,7 | 7,1 | 2,7 |
| **5** | 142,8 | 74,7 | 29,3 | 8,5 | 5,7 | 2,2 | 155,7 | 74,2 | 29,2 | 8,7 | 6,3 | 2,4 |
| **10** | 137,5 | 68,8 | 25,7 | 7,3 | 5,2 | 2,0 | 149,5 | 71,7 | 27,2 | 7,8 | 5,7 | 2,0 |
| **15** | 136,2 | 68,8 | 23,5 | 6,6 | 4,8 | 1,6 | 144,1 | 69,5 | 25,5 | 7,1 | 5,2 | 1,8 |
| **20** | 137,1 | 68,2 | 22,4 | 6,3 | 4,5 | 1,5 | 139,3 | 67,5 | 24,0 | 6,5 | 4,7 | 1,5 |
| **25** | 135,9 | 62,6 | 22,0 | 5,9 | 4,3 | 1,3 | 135,2 | 65,8 | 22,7 | 6,0 | 4,4 | 1,4 |
| **30** | 135,7 | 61,8 | 21,5 | 5,7 | 4,2 | 1,2 | 131,6 | 64,2 | 21,6 | 5,7 | 4,1 | 1,2 |
| **35** | 133,4 | 61,4 | 20,6 | 5,5 | 3,9 | 1,1 | 128,4 | 62,9 | 20,7 | 5,3 | 3,9 | 1,1 |
| **40** | 133,1 | 60,9 | 20,2 | 5,1 | 3,6 | 1,0 | 125,7 | 61,7 | 19,9 | 5,1 | 3,7 | 1,0 |
| **45** | 129,3 | 60,7 | 18,7 | 4,8 | 3,5 | 1,0 | 123,3 | 60,7 | 19,2 | 4,9 | 3,5 | 0,9 |
| **50** | 127,2 | 60,1 | 18,5 | 4,8 | 3,5 | 0,9 | 121,2 | 59,7 | 18,6 | 4,7 | 3,4 | 0,9 |
| **55** | 122,7 | 60,0 | 18,3 | 4,6 | 3,4 | 0,8 | 119,4 | 58,9 | 18,1 | 4,6 | 3,3 | 0,8 |
| **60** | 122,8 | 59,5 | 18,1 | 4,5 | 3,4 | 0,8 | 117,8 | 58,2 | 17,6 | 4,5 | 3,2 | 0,8 |
| **65** | 120,2 | 59,2 | 17,9 | 4,4 | 3,2 | 0,8 | 116,4 | 57,6 | 17,2 | 4,4 | 3,1 | 0,8 |
| **70** | 119,1 | 58,8 | 17,8 | 4,4 | 3,2 | 0,8 | 115,2 | 57,0 | 16,9 | 4,3 | 3,0 | 0,7 |
| **75** | 116,9 | 58,4 | 17,5 | 4,3 | 3,0 | 0,8 | 114,2 | 56,5 | 16,6 | 4,2 | 3,0 | 0,7 |
| **80** | 113,5 | 57,2 | 17,2 | 4,2 | 3,0 | 0,7 | 113,2 | 56,1 | 16,4 | 4,2 | 2,9 | 0,7 |
| **85** | 110,3 | 55,6 | 16,9 | 4,1 | 2,9 | 0,7 | 112,4 | 55,7 | 16,2 | 4,1 | 2,9 | 0,7 |
| **90** | 109,5 | 54,7 | 15,6 | 4,1 | 2,8 | 0,7 | 111,7 | 55,3 | 16,0 | 4,1 | 2,9 | 0,7 |
| **95** | 109,1 | 53,9 | 15,3 | 4,0 | 2,8 | 0,6 | 111,1 | 55,0 | 15,9 | 4,1 | 2,8 | 0,7 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 107,0 | 52,8 | 14,9 | 4,0 | 2,7 | 0,6 |
| **Co** | 162,9 | 77,1 | 31,6 | 9,7 | 7,1 | 2,7 |
| **k** | 0,0273 | 0,0251 | 0,0305 | 0,0410 | 0,0388 | 0,0413 |
| **sum** | 928,928 | 62,5277 | 20,4536 | 1,2642 | 0,92123 | 0,13296 |
| **n-p** | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| **s** | 7,18381 | 1,8638 | 1,06598 | 0,26502 | 0,22623 | 0,08595 |

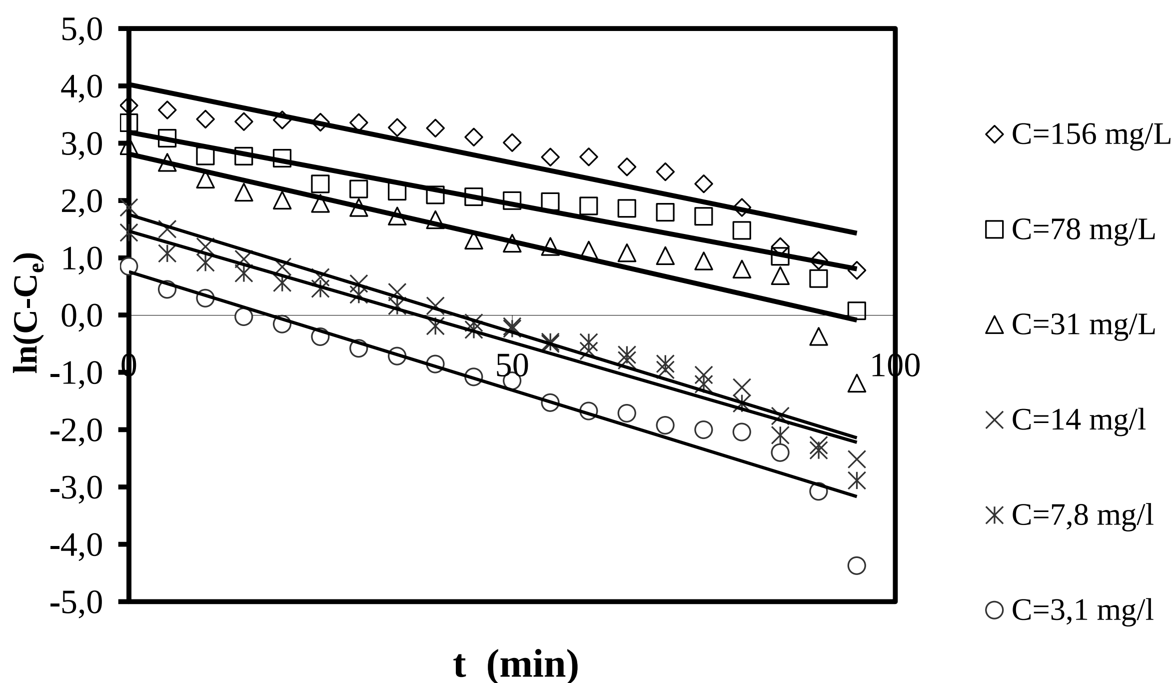



**Γραφική 4 :** Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση $200^0$C+0min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

**Πίνακας 5 :** Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση $160^0$C+0min.

| **t (min)** | **C=156 mg/L** | **C=78 mg/L** | **C=31 mg/L** | **C=14 mg/l** | **C=7,8 mg/l** | **C=3,1 mg/l** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 3,65649 | 3,35476 | 2,95611 | 1,87957 | 1,44106 | 0,84884 |
| **5** | 3,57934 | 3,08465 | 2,66564 | 1,50073 | 1,07859 | 0,44766 |
| **10** | 3,41942 | 2,77536 | 2,37332 | 1,19438 | 0,91599 | 0,29319 |
| **15** | 3,37657 | 2,77198 | 2,14631 | 0,97674 | 0,73171 | -0,03091 |
| **20** | 3,40465 | 2,73754 | 2,00443 | 0,84178 | 0,56348 | -0,15927 |
| **25** | 3,36535 | 2,2869 | 1,94893 | 0,66179 | 0,46176 | -0,3781 |
| **30** | 3,35815 | 2,19778 | 1,87893 | 0,54834 | 0,35703 | -0,58054 |
| **35** | 3,27472 | 2,1579 | 1,72733 | 0,40109 | 0,16215 | -0,71747 |
| **40** | 3,26357 | 2,09328 | 1,66364 | 0,16106 | -0,19197 | -0,85714 |
| **45** | 3,10609 | 2,06277 | 1,30848 | -0,13211 | -0,2554 | -1,08163 |
| **50** | 3,01024 | 1,99516 | 1,25402 | -0,19905 | -0,23723 | -1,14908 |
| **55** | 2,75828 | 1,97658 | 1,1965 | -0,4993 | -0,46772 | -1,53074 |
| **60** | 2,76007 | 1,90265 | 1,13554 | -0,62335 | -0,47423 | -1,67459 |
| **65** | 2,58555 | 1,86143 | 1,08731 | -0,78694 | -0,69209 | -1,71393 |
| **70** | 2,49977 | 1,79173 | 1,03668 | -0,95596 | -0,85 | -1,92465 |
| **75** | 2,29214 | 1,72167 | 0,94628 | -1,0439 | -1,20573 | -2,00134 |
| **80** | 1,87922 | 1,47617 | 0,80448 | -1,26125 | -1,54086 | -2,04196 |
| **85** | 1,19554 | 1,02255 | 0,68952 | -1,76014 | -2,09672 | -2,40284 |
| **90** | 0,95291 | 0,63557 | -0,37251 | -2,27099 | -2,35966 | -3,07718 |
| **95** | 0,7806 | 0,07452 | -1,18714 | -2,514 | -2,88403 | -4,37502 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 106,957 | 52,7908 | 14,9495 | 3,96625 | 2,73954 | 0,6168 |
| **Co** | 162,8837 | 77,0867 | 31,5979 | 9,74794 | 7,06881 | 2,74902 |
| **ln(Co-Ce)** | 4,0240 | 3,1903 | 2,8123 | 1,7547 | 1,4654 | 0,7572 |
| **k** | 0,0273 | 0,0251 | 0,0305 | 0,0410 | 0,0388 | 0,0413 |
| **R** | -0,9150 | -0,9389 | -0,9312 | -0,9904 | -0,9741 | -0,9639 |
| **R^2** | 0,8372 | 0,8816 | 0,8671 | 0,9808 | 0,9488 | 0,9291 |

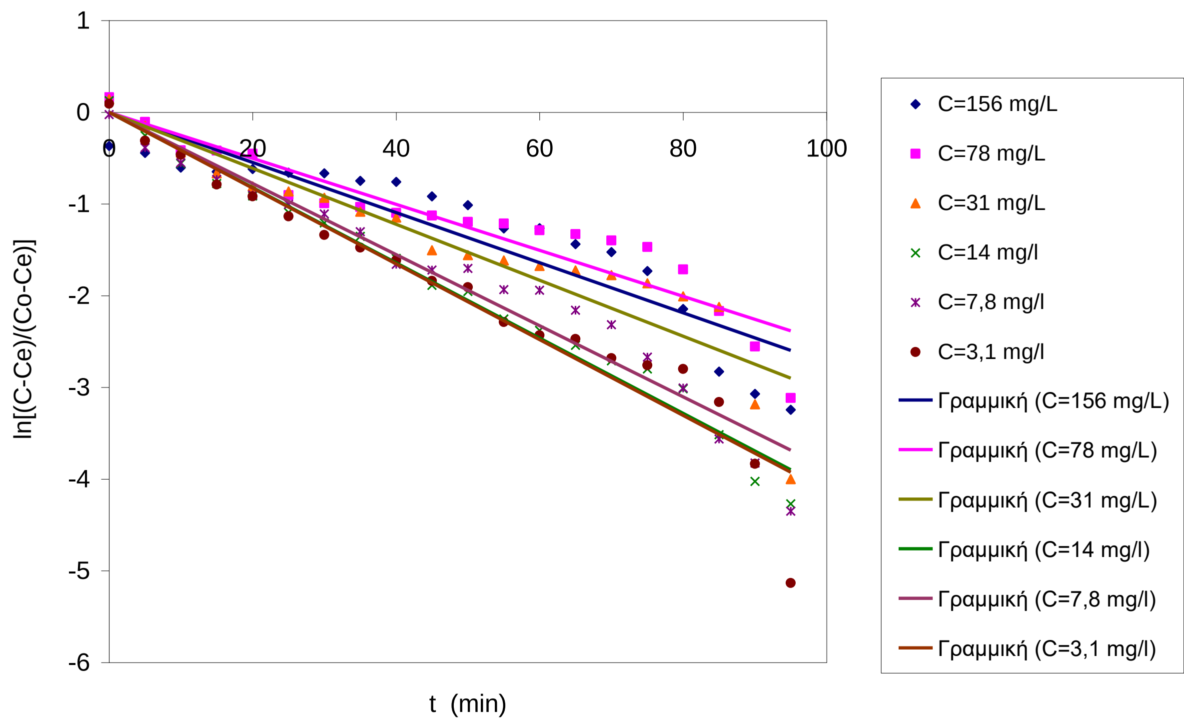



**Γραφική 5:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_{\infty}$, ln(C-$C_e$), συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση $160^0$C+0min.

**Πίνακας 6:** Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160$^0$C+0min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | -0,36755 | 0,16446 | 0,1438 | 0,12487 | -0,02434 | 0,09168 |
| **5** | -0,44471 | -0,10566 | -0,14667 | -0,25396 | -0,38681 | -0,3095 |
| **10** | -0,60463 | -0,41495 | -0,439 | -0,56032 | -0,54941 | -0,46397 |
| **15** | -0,64748 | -0,41832 | -0,666 | -0,77795 | -0,73369 | -0,78807 |
| **20** | -0,6194 | -0,45276 | -0,80788 | -0,91292 | -0,90192 | -0,91643 |
| **25** | -0,6587 | -0,9034 | -0,86338 | -1,0929 | -1,00363 | -1,13526 |
| **30** | -0,6659 | -0,99253 | -0,93339 | -1,20636 | -1,10837 | -1,3377 |
| **35** | -0,74932 | -1,03241 | -1,08498 | -1,3536 | -1,30325 | -1,47463 |
| **40** | -0,76048 | -1,09703 | -1,14868 | -1,59364 | -1,65737 | -1,6143 |
| **45** | -0,91796 | -1,12753 | -1,50383 | -1,88681 | -1,7208 | -1,83879 |
| **50** | -1,01381 | -1,19515 | -1,55829 | -1,95375 | -1,70263 | -1,90624 |
| **55** | -1,26577 | -1,21373 | -1,61582 | -2,254 | -1,93312 | -2,2879 |
| **60** | -1,26398 | -1,28766 | -1,67678 | -2,37804 | -1,93963 | -2,43175 |
| **65** | -1,4385 | -1,32888 | -1,72501 | -2,54164 | -2,15749 | -2,47109 |
| **70** | -1,52428 | -1,39858 | -1,77563 | -2,71066 | -2,31539 | -2,68181 |
| **75** | -1,73191 | -1,46864 | -1,86604 | -2,7986 | -2,67113 | -2,7585 |
| **80** | -2,14483 | -1,71414 | -2,00783 | -3,01594 | -3,00626 | -2,79912 |
| **85** | -2,82851 | -2,16776 | -2,12279 | -3,51484 | -3,56212 | -3,16 |
| **90** | -3,07114 | -2,55473 | -3,18482 | -4,02569 | -3,82506 | -3,83434 |
| **95** | -3,24345 | -3,11579 | -3,99945 | -4,2687 | -4,34943 | -5,13218 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 106,957 | 52,7908 | 14,9495 | 3,96625 | 2,73954 | 0,6168 |
| **Co** | 162,884 | 77,0867 | 31,5979 | 9,74794 | 7,06881 | 2,74902 |
| **k** | 0,0273 | 0,0251 | 0,0305 | 0,0410 | 0,0388 | 0,0413 |



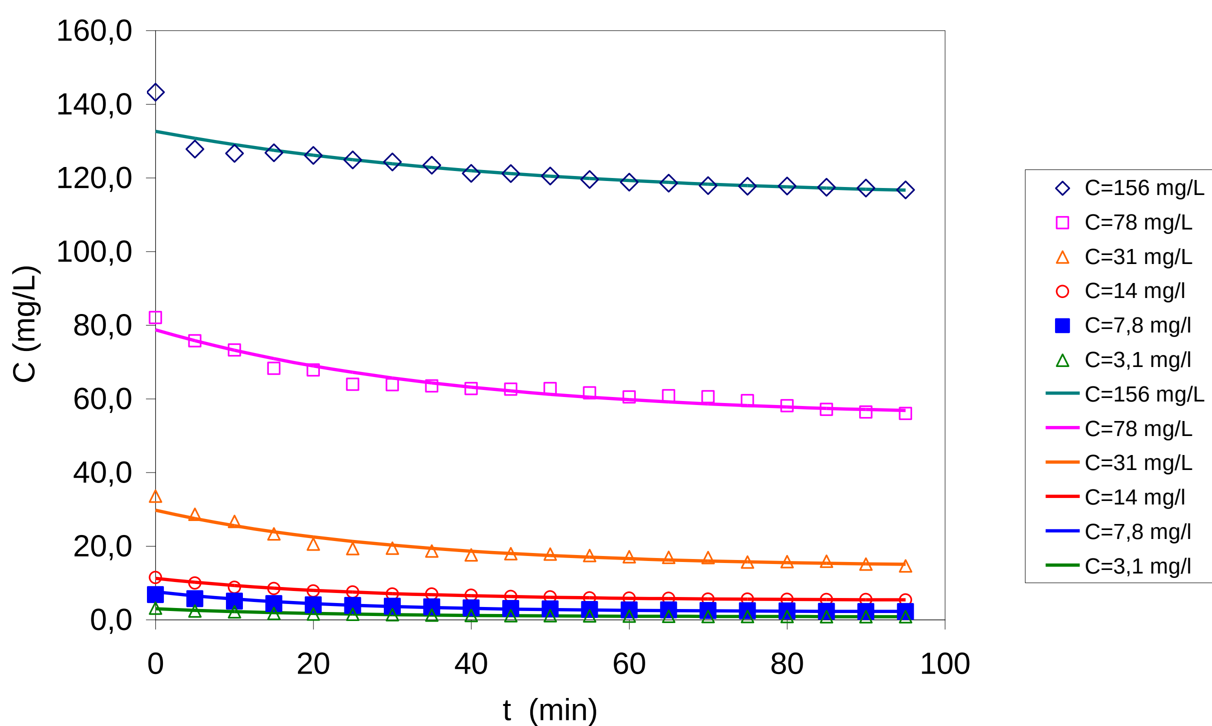

**Γραφική 6:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$).

**Methylene Blue, 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160$^0$C+20min**

**Πινάκας 7**: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση160+20min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 143,3 | 82,1 | 33,6 | 11,5 | 6,8 | 3,2 | 132,6 | 78,7 | 29,8 | 11,2 | 7,6 | 3,0 |
| **5** | 127,8 | 75,7 | 28,6 | 10,0 | 5,7 | 2,4 | 130,7 | 75,8 | 27,5 | 10,2 | 6,5 | 2,6 |
| **10** | 126,6 | 73,2 | 26,7 | 8,8 | 5,0 | 2,2 | 129,0 | 73,2 | 25,5 | 9,3 | 5,6 | 2,2 |
| **15** | 126,8 | 68,3 | 23,4 | 8,5 | 4,4 | 1,7 | 127,5 | 70,9 | 23,9 | 8,6 | 4,9 | 1,9 |
| **20** | 126,1 | 67,8 | 20,6 | 7,8 | 4,1 | 1,6 | 126,1 | 68,9 | 22,5 | 8,0 | 4,4 | 1,7 |
| **25** | 124,9 | 63,9 | 19,3 | 7,5 | 3,9 | 1,5 | 124,9 | 67,2 | 21,3 | 7,5 | 4,0 | 1,5 |
| **30** | 124,3 | 63,8 | 19,5 | 7,0 | 3,7 | 1,4 | 123,8 | 65,7 | 20,2 | 7,1 | 3,6 | 1,4 |
| **35** | 123,4 | 63,5 | 18,7 | 7,0 | 3,5 | 1,3 | 122,8 | 64,3 | 19,4 | 6,8 | 3,3 | 1,3 |
| **40** | 121,2 | 62,7 | 17,6 | 6,7 | 3,2 | 1,2 | 122,0 | 63,2 | 18,6 | 6,5 | 3,1 | 1,2 |
| **45** | 121,2 | 62,6 | 17,9 | 6,3 | 3,0 | 1,1 | 121,2 | 62,1 | 18,0 | 6,3 | 2,9 | 1,1 |
| **50** | 120,5 | 62,7 | 17,8 | 6,2 | 2,9 | 1,1 | 120,5 | 61,2 | 17,5 | 6,1 | 2,8 | 1,0 |
| **55** | 119,6 | 61,6 | 17,4 | 5,9 | 2,8 | 1,1 | 119,8 | 60,5 | 17,0 | 6,0 | 2,6 | 1,0 |
| **60** | 118,9 | 60,5 | 17,1 | 5,9 | 2,7 | 1,0 | 119,3 | 59,8 | 16,6 | 5,8 | 2,5 | 1,0 |
| **65** | 118,6 | 60,8 | 17,0 | 5,8 | 2,6 | 1,0 | 118,8 | 59,2 | 16,3 | 5,7 | 2,5 | 0,9 |
| **70** | 117,9 | 60,6 | 16,9 | 5,6 | 2,5 | 0,9 | 118,3 | 58,6 | 16,0 | 5,7 | 2,4 | 0,9 |
| **75** | 117,7 | 59,5 | 15,7 | 5,6 | 2,4 | 0,9 | 117,9 | 58,2 | 15,7 | 5,6 | 2,4 | 0,9 |
| **80** | 117,8 | 58,1 | 15,8 | 5,5 | 2,4 | 0,9 | 117,5 | 57,8 | 15,5 | 5,5 | 2,3 | 0,9 |
| **85** | 117,4 | 57,1 | 15,9 | 5,5 | 2,3 | 0,8 | 117,2 | 57,4 | 15,3 | 5,5 | 2,3 | 0,8 |
| **90** | 117,2 | 56,4 | 15,1 | 5,5 | 2,2 | 0,8 | 116,9 | 57,1 | 15,2 | 5,4 | 2,3 | 0,8 |
| **95** | 116,7 | 56,0 | 14,6 | 5,4 | 2,2 | 0,8 | 116,7 | 56,8 | 15,1 | 5,4 | 2,3 | 0,8 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 114,4 | 54,9 | 14,3 | 5,3 | 2,2 | 0,8 |
| **Co** | 132,6 | 78,7 | 29,8 | 11,2 | 7,6 | 3,0 |
| **k** | 0,0220 | 0,0265 | 0,0319 | 0,0389 | 0,0443 | 0,0431 |
| **sum** | 129,514 | 48,3321 | 29,7368 | 0,50124 | 2,08158 | 0,15793 |
| **n-p** | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| **s** | 2,68239 | 1,63863 | 1,28532 | 0,16687 | 0,34006 | 0,09367 |

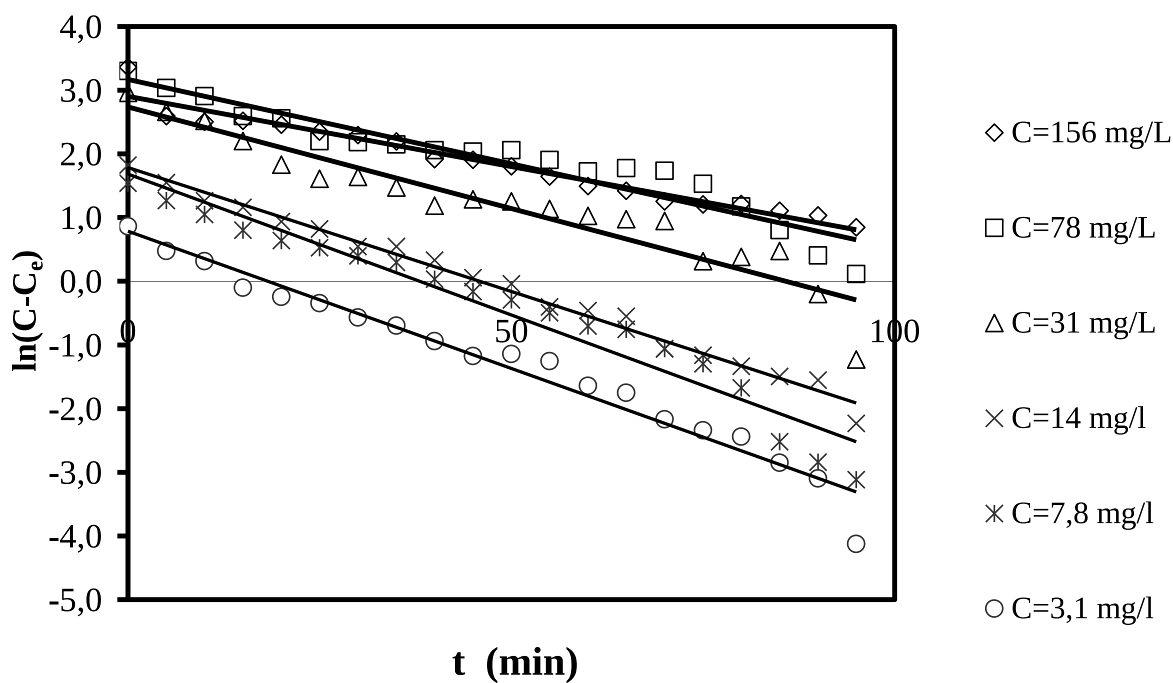



**Γραφική 7:** Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση $160^0$C+20min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

**Πίνακας 8:** Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160$^{0}$C+20min.

| **t (min)** | **C=156 mg/L** | **C=78 mg/L** | **C=31 mg/L** | **C=14 mg/l** | **C=7,8 mg/l** | **C=3,1 mg/l** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 3,36216 | 3,30101 | 2,95763 | 1,82439 | 1,5392 | 0,8617 |
| **5** | 2,59427 | 3,03599 | 2,66114 | 1,5497 | 1,26817 | 0,47446 |
| **10** | 2,5048 | 2,90732 | 2,51867 | 1,26486 | 1,04866 | 0,31462 |
| **15** | 2,51872 | 2,59202 | 2,20104 | 1,1612 | 0,8029 | -0,10253 |
| **20** | 2,45947 | 2,55905 | 1,82989 | 0,93858 | 0,63983 | -0,24463 |
| **25** | 2,34893 | 2,19998 | 1,60879 | 0,82205 | 0,52809 | -0,34394 |
| **30** | 2,29607 | 2,18486 | 1,63796 | 0,5465 | 0,39806 | -0,56928 |
| **35** | 2,19728 | 2,14762 | 1,4719 | 0,5465 | 0,29632 | -0,69547 |
| **40** | 1,91726 | 2,05839 | 1,18832 | 0,33118 | 0,0337 | -0,94052 |
| **45** | 1,90897 | 2,03743 | 1,28732 | 0,05702 | -0,16315 | -1,17317 |
| **50** | 1,8038 | 2,05839 | 1,25306 | -0,04032 | -0,29313 | -1,14327 |
| **55** | 1,64417 | 1,90555 | 1,13498 | -0,4013 | -0,49433 | -1,25519 |
| **60** | 1,49299 | 1,72509 | 1,02785 | -0,45913 | -0,70433 | -1,64105 |
| **65** | 1,42153 | 1,77679 | 0,97434 | -0,54884 | -0,75474 | -1,75199 |
| **70** | 1,25349 | 1,73469 | 0,94649 | -1,06252 | -1,05932 | -2,16698 |
| **75** | 1,20463 | 1,52851 | 0,31442 | -1,1628 | -1,29481 | -2,34125 |
| **80** | 1,21294 | 1,17276 | 0,3823 | -1,33475 | -1,67561 | -2,44109 |
| **85** | 1,1084 | 0,80186 | 0,47627 | -1,49529 | -2,51966 | -2,84922 |
| **90** | 1,03215 | 0,40498 | -0,20121 | -1,5518 | -2,84085 | -3,0975 |
| **95** | 0,84794 | 0,11388 | -1,23036 | -2,23166 | -3,11651 | -4,12545 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 114,407 | 54,9102 | 14,3171 | 5,26015 | 2,17128 | 0,79165 |
| **Co** | 132,6312 | 78,7463 | 29,7696 | 11,2232 | 7,56301 | 2,98731 |
| **ln(Co-Ce)** | 2,9028 | 3,1712 | 2,7378 | 1,7856 | 1,6849 | 0,7865 |
| **k** | 0,0220 | 0,0265 | 0,0319 | 0,0389 | 0,0443 | 0,0431 |
| **R** | -0,9787 | -0,9533 | -0,9491 | -0,9947 | -0,9744 | -0,9827 |
| **R^2** | 0,9579 | 0,9087 | 0,9009 | 0,9895 | 0,9494 | 0,9657 |

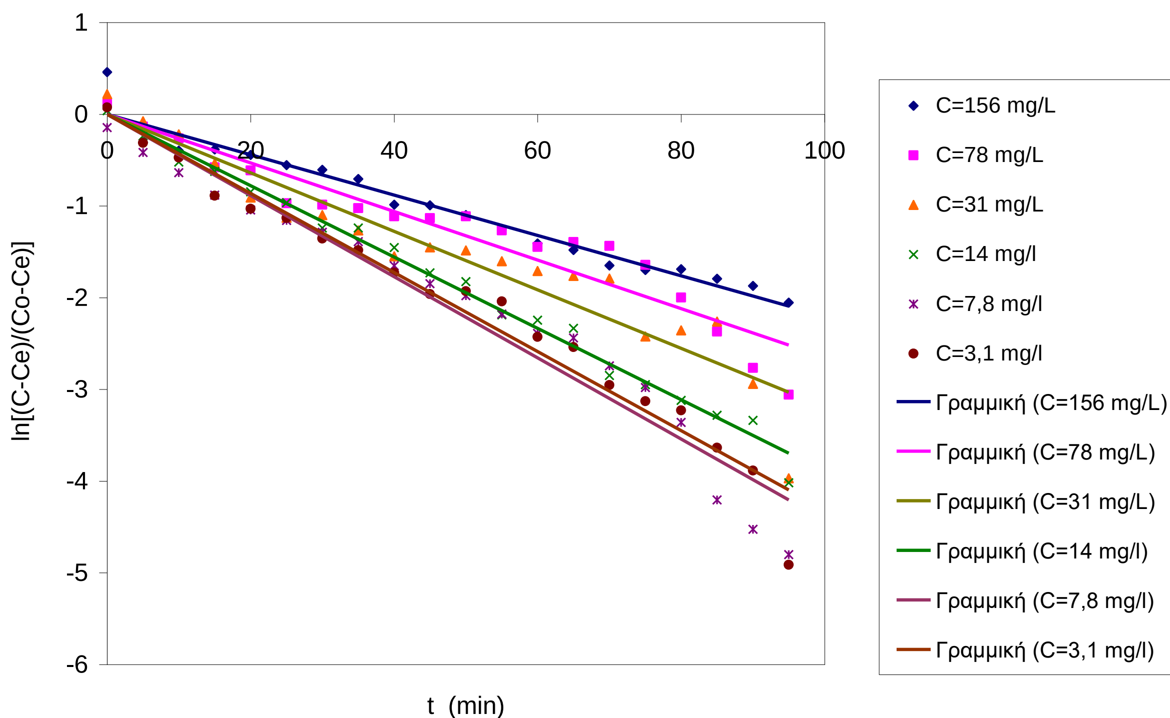



**Γραφική 8:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_{\infty}$, ln(C- $C_e$), συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση $160^0$C+20min.

**Πίνακας 9:** Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση $160^0$C+20min.

| **t (min)** | **C=156 mg/L** | **C=78 mg/L** | **C=31 mg/L** | **C=14 mg/l** | **C=7,8 mg/l** | **C=3,1 mg/l** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 0,45939 | 0,12981 | 0,21986 | 0,03881 | -0,14566 | 0,07522 |
| **5** | -0,3085 | -0,13522 | -0,07663 | -0,23588 | -0,4167 | -0,31202 |
| **10** | -0,39796 | -0,26389 | -0,2191 | -0,52072 | -0,63621 | -0,47186 |
| **15** | -0,38404 | -0,57919 | -0,53673 | -0,62438 | -0,88197 | -0,88901 |
| **20** | -0,4433 | -0,61215 | -0,90788 | -0,847 | -1,04504 | -1,03111 |
| **25** | -0,55383 | -0,97122 | -1,12898 | -0,96353 | -1,15678 | -1,13042 |
| **30** | -0,6067 | -0,98634 | -1,09981 | -1,23909 | -1,2868 | -1,35576 |
| **35** | -0,70548 | -1,02358 | -1,26587 | -1,23909 | -1,38854 | -1,48195 |
| **40** | -0,98551 | -1,11281 | -1,54945 | -1,4544 | -1,65117 | -1,727 |
| **45** | -0,9938 | -1,13377 | -1,45045 | -1,72857 | -1,84801 | -1,95965 |
| **50** | -1,09897 | -1,11281 | -1,48472 | -1,8259 | -1,978 | -1,92975 |
| **55** | -1,25859 | -1,26565 | -1,60279 | -2,18688 | -2,17919 | -2,04167 |
| **60** | -1,40978 | -1,44612 | -1,70992 | -2,24471 | -2,3892 | -2,42753 |
| **65** | -1,48123 | -1,39442 | -1,76343 | -2,33442 | -2,43961 | -2,53847 |
| **70** | -1,64927 | -1,43652 | -1,79128 | -2,84811 | -2,74418 | -2,95346 |
| **75** | -1,69813 | -1,64269 | -2,42335 | -2,94838 | -2,97967 | -3,12773 |
| **80** | -1,68982 | -1,99845 | -2,35547 | -3,12034 | -3,36048 | -3,22757 |
| **85** | -1,79436 | -2,36934 | -2,2615 | -3,28087 | -4,20452 | -3,6357 |
| **90** | -1,87062 | -2,76622 | -2,93898 | -3,33738 | -4,52572 | -3,88398 |
| **95** | -2,05483 | -3,05732 | -3,96813 | -4,01725 | -4,80137 | -4,91193 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 114,407 | 54,9102 | 14,3171 | 5,26015 | 2,17128 | 0,79165 |
| **Co** | 132,631 | 78,7463 | 29,7696 | 11,2232 | 7,56301 | 2,98731 |
| **k** | 0,0220 | 0,0265 | 0,0319 | 0,0389 | 0,0443 | 0,0431 |



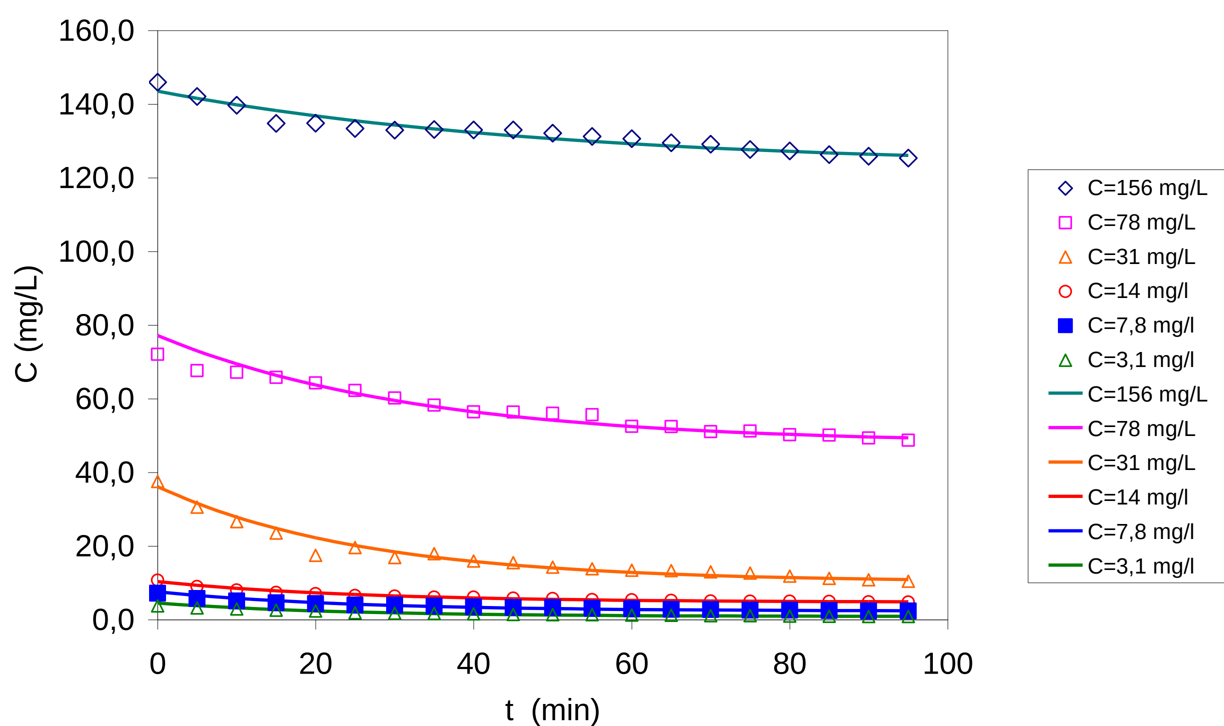

**Γραφική 9:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$).

**Methylene Blue, 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση $160^0$C+50min.**

**Πινάκας 10**: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση $160^0$C+50min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 146,0 | 72,1 | 37,6 | 10,8 | 7,2 | 3,8 | 143,5 | 77,2 | 36,1 | 10,4 | 7,6 | 4,5 |
| **5** | 142,1 | 67,6 | 30,6 | 9,0 | 5,8 | 3,2 | 141,6 | 73,0 | 31,6 | 9,4 | 6,6 | 3,8 |
| **10** | 139,7 | 67,2 | 26,6 | 8,1 | 5,1 | 3,0 | 139,9 | 69,5 | 27,9 | 8,6 | 5,8 | 3,2 |
| **15** | 134,8 | 65,8 | 23,6 | 7,4 | 4,6 | 2,6 | 138,3 | 66,4 | 24,8 | 7,9 | 5,2 | 2,8 |
| **20** | 134,8 | 64,3 | 17,5 | 7,1 | 4,4 | 2,4 | 136,8 | 63,8 | 22,3 | 7,3 | 4,7 | 2,4 |
| **25** | 133,4 | 62,3 | 19,6 | 6,6 | 4,0 | 1,9 | 135,5 | 61,5 | 20,2 | 6,9 | 4,2 | 2,1 |
| **30** | 133,0 | 60,2 | 16,9 | 6,4 | 4,0 | 1,8 | 134,4 | 59,6 | 18,4 | 6,5 | 3,9 | 1,9 |
| **35** | 133,2 | 58,3 | 18,0 | 6,1 | 3,7 | 1,7 | 133,3 | 57,9 | 17,0 | 6,2 | 3,6 | 1,7 |
| **40** | 133,0 | 56,5 | 16,0 | 6,2 | 3,5 | 1,6 | 132,3 | 56,5 | 15,8 | 5,9 | 3,4 | 1,5 |
| **45** | 133,0 | 56,4 | 15,5 | 5,9 | 3,3 | 1,4 | 131,4 | 55,2 | 14,9 | 5,7 | 3,2 | 1,4 |
| **50** | 132,1 | 56,1 | 14,3 | 5,8 | 3,3 | 1,4 | 130,6 | 54,2 | 14,1 | 5,5 | 3,0 | 1,3 |
| **55** | 131,3 | 55,7 | 13,9 | 5,5 | 3,1 | 1,4 | 129,9 | 53,3 | 13,4 | 5,4 | 2,9 | 1,2 |
| **60** | 130,7 | 52,5 | 13,5 | 5,4 | 3,0 | 1,3 | 129,2 | 52,5 | 12,8 | 5,3 | 2,8 | 1,1 |
| **65** | 129,5 | 52,5 | 13,4 | 5,3 | 2,8 | 1,2 | 128,7 | 51,8 | 12,4 | 5,2 | 2,7 | 1,1 |
| **70** | 129,1 | 51,1 | 13,0 | 5,1 | 2,7 | 1,1 | 128,1 | 51,3 | 12,0 | 5,1 | 2,6 | 1,0 |
| **75** | 127,7 | 51,2 | 12,7 | 5,1 | 2,6 | 1,1 | 127,6 | 50,8 | 11,7 | 5,0 | 2,6 | 1,0 |
| **80** | 127,3 | 50,2 | 11,9 | 5,0 | 2,6 | 1,0 | 127,2 | 50,3 | 11,5 | 5,0 | 2,5 | 1,0 |
| **85** | 126,3 | 50,1 | 11,3 | 5,0 | 2,5 | 0,9 | 126,8 | 50,0 | 11,2 | 5,0 | 2,5 | 1,0 |
| **90** | 125,8 | 49,4 | 10,9 | 4,9 | 2,4 | 0,9 | 126,4 | 49,7 | 11,1 | 4,9 | 2,5 | 0,9 |
| **95** | 125,4 | 48,7 | 10,5 | 4,8 | 2,4 | 0,9 | 126,1 | 49,4 | 10,9 | 4,9 | 2,4 | 0,9 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 122,9 | 47,8 | 10,3 | 4,7 | 2,3 | 0,9 |
| **Co** | 143,5 | 77,2 | 36,1 | 10,4 | 7,6 | 4,5 |
| **k** | 0,0196 | 0,0305 | 0,0384 | 0,0390 | 0,0405 | 0,0434 |
| **sum** | 40,9471 | 74,1203 | 36,9215 | 1,01436 | 2,11888 | 1,25886 |
| **n-p** | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| **s** | 1,50826 | 2,02923 | 1,4322 | 0,23739 | 0,3431 | 0,26446 |

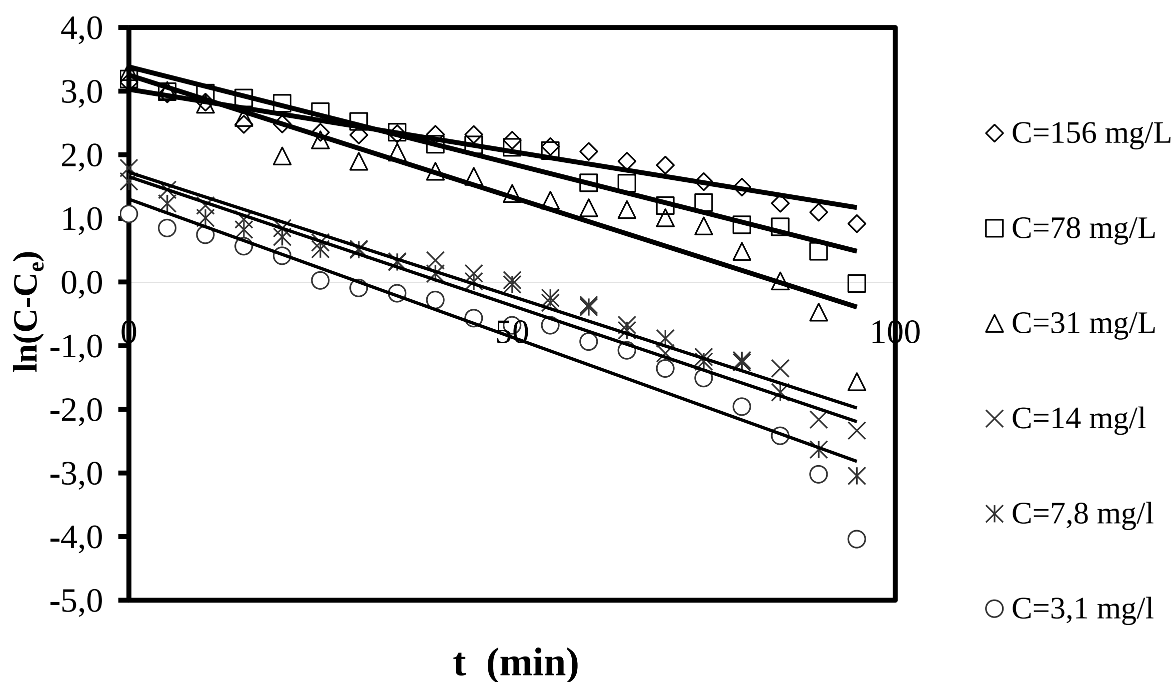



**Γραφική 10 :** Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση $160^{0}$C+50min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

**Πίνακας 11 :** Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση $160^{0}$C+50min.

| **t (min)** | **C=156 mg/L** | **C=78 mg/L** | **C=31 mg/L** | **C=14 mg/l** | **C=7,8 mg/l** | **C=3,1 mg/l** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 3,14006 | 3,18993 | 3,30756 | 1,7922 | 1,58064 | 1,06757 |
| **5** | 2,95724 | 2,98952 | 3,01139 | 1,45117 | 1,23616 | 0,84585 |
| **10** | 2,8258 | 2,96749 | 2,79559 | 1,20355 | 1,009 | 0,74217 |
| **15** | 2,47809 | 2,89232 | 2,58767 | 0,9841 | 0,82623 | 0,56058 |
| **20** | 2,48303 | 2,80777 | 1,98056 | 0,84619 | 0,70793 | 0,41291 |
| **25** | 2,35473 | 2,67518 | 2,23594 | 0,62243 | 0,51864 | 0,02234 |
| **30** | 2,3121 | 2,5223 | 1,89665 | 0,5193 | 0,50773 | -0,0946 |
| **35** | 2,33221 | 2,35473 | 2,04254 | 0,32491 | 0,31463 | -0,17815 |
| **40** | 2,32076 | 2,16279 | 1,7399 | 0,3416 | 0,13327 | -0,28443 |
| **45** | 2,31788 | 2,15342 | 1,66088 | 0,13667 | 0,01255 | -0,5697 |
| **50** | 2,22753 | 2,11631 | 1,39166 | 0,03142 | -0,03677 | -0,68137 |
| **55** | 2,12857 | 2,06484 | 1,28656 | -0,32526 | -0,24963 | -0,68137 |
| **60** | 2,05321 | 1,55804 | 1,16806 | -0,35994 | -0,39227 | -0,93887 |
| **65** | 1,89669 | 1,55234 | 1,13825 | -0,67426 | -0,75821 | -1,07393 |
| **70** | 1,83874 | 1,19975 | 1,00953 | -1,12012 | -0,88741 | -1,35981 |
| **75** | 1,57902 | 1,24735 | 0,88187 | -1,17783 | -1,25142 | -1,5093 |
| **80** | 1,49264 | 0,89871 | 0,48283 | -1,26032 | -1,23041 | -1,95965 |
| **85** | 1,23776 | 0,86524 | 0,01663 | -1,35807 | -1,73248 | -2,41782 |
| **90** | 1,09576 | 0,48312 | -0,47197 | -2,16166 | -2,63359 | -3,02297 |
| **95** | 0,9192 | -0,02546 | -1,5641 | -2,33418 | -3,04465 | -4,0434 |

| Ce | 122,857 | 47,7681 | 10,2545 | 4,74763 | 2,33304 | 0,85935 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Co | 143,5202 | 77,1871 | 36,1271 | 10,3652 | 7,56745 | 4,54016 |
| ln(Co-Ce) | 3,0283 | 3,3816 | 3,2532 | 1,7259 | 1,6553 | 1,3031 |
| k | 0,0196 | 0,0305 | 0,0384 | 0,0390 | 0,0405 | 0,0434 |
| R | -0,9662 | -0,9789 | -0,9515 | -0,9874 | -0,9648 | -0,9581 |
| R^2 | 0,9336 | 0,9581 | 0,9054 | 0,9749 | 0,9308 | 0,9180 |

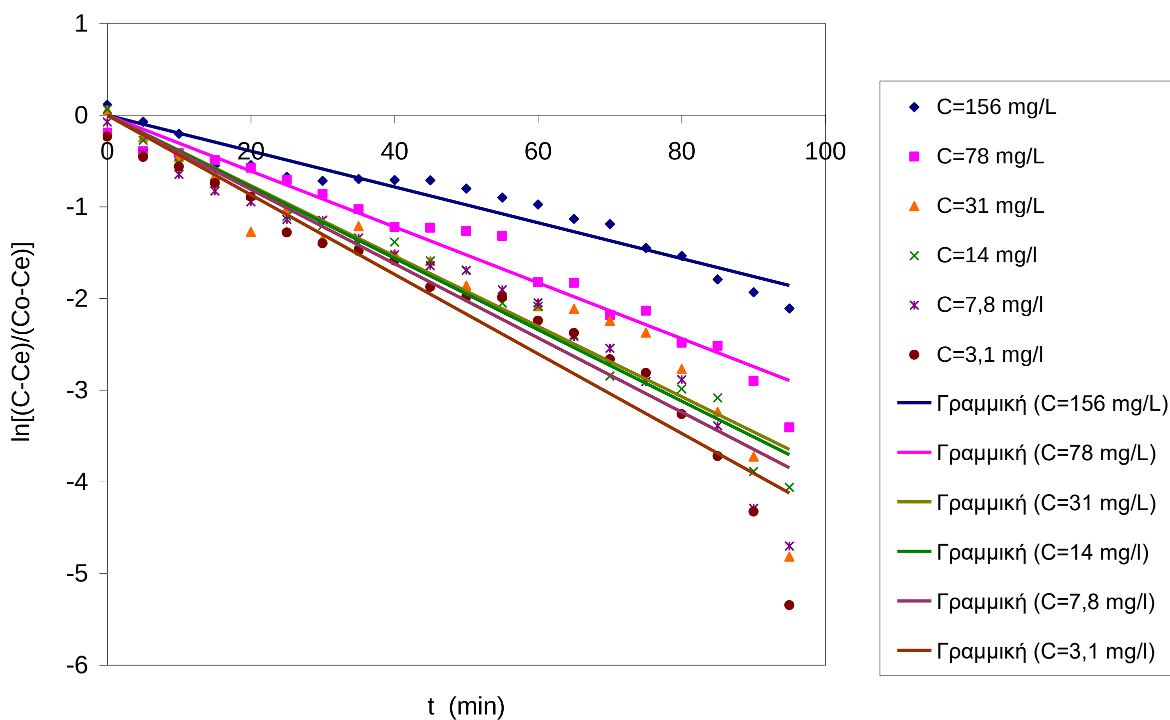



**Γραφική 11:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$, ln(C-$C_e$), συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160$^0$C+50min.

**Πίνακας 12:** Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση $160^0$C+50min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 0,11172 | -0,19171 | 0,05437 | 0,06629 | -0,07462 | -0,23556 |
| **5** | -0,0711 | -0,39212 | -0,2418 | -0,27473 | -0,4191 | -0,45729 |
| **10** | -0,20254 | -0,41415 | -0,45759 | -0,52236 | -0,64625 | -0,56097 |
| **15** | -0,55025 | -0,48932 | -0,66551 | -0,7418 | -0,82903 | -0,74256 |
| **20** | -0,54531 | -0,57386 | -1,27263 | -0,87971 | -0,94732 | -0,89022 |
| **25** | -0,67361 | -0,70646 | -1,01724 | -1,10347 | -1,13662 | -1,28079 |
| **30** | -0,71625 | -0,85934 | -1,35653 | -1,2066 | -1,14752 | -1,39773 |
| **35** | -0,69614 | -1,02691 | -1,21065 | -1,401 | -1,34062 | -1,48128 |
| **40** | -0,70758 | -1,21885 | -1,51328 | -1,38431 | -1,52199 | -1,58756 |
| **45** | -0,71046 | -1,22822 | -1,5923 | -1,58924 | -1,6427 | -1,87283 |
| **50** | -0,80081 | -1,26532 | -1,86153 | -1,69448 | -1,69202 | -1,9845 |
| **55** | -0,89977 | -1,3168 | -1,96662 | -2,05117 | -1,90488 | -1,9845 |
| **60** | -0,97514 | -1,82359 | -2,08512 | -2,08585 | -2,04752 | -2,242 |
| **65** | -1,13165 | -1,82929 | -2,11493 | -2,40016 | -2,41347 | -2,37706 |
| **70** | -1,18961 | -2,18189 | -2,24366 | -2,84602 | -2,54267 | -2,66294 |
| **75** | -1,44932 | -2,13428 | -2,37131 | -2,90373 | -2,90668 | -2,81244 |
| **80** | -1,5357 | -2,48293 | -2,77035 | -2,98622 | -2,88567 | -3,26279 |
| **85** | -1,79059 | -2,5164 | -3,23655 | -3,08397 | -3,38774 | -3,72095 |
| **90** | -1,93258 | -2,89851 | -3,72516 | -3,88757 | -4,28885 | -4,32611 |
| **95** | -2,10914 | -3,4071 | -4,81728 | -4,06008 | -4,6999 | -5,34653 |

| **Ce** | 122,857 | 47,7681 | 10,2545 | 4,74763 | 2,33304 | 0,85935 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Co** | 143,52 | 77,1871 | 36,1271 | 10,3652 | 7,56745 | 4,54016 |
| **k** | 0,0196 | 0,0305 | 0,0384 | 0,0390 | 0,0405 | 0,0434 |



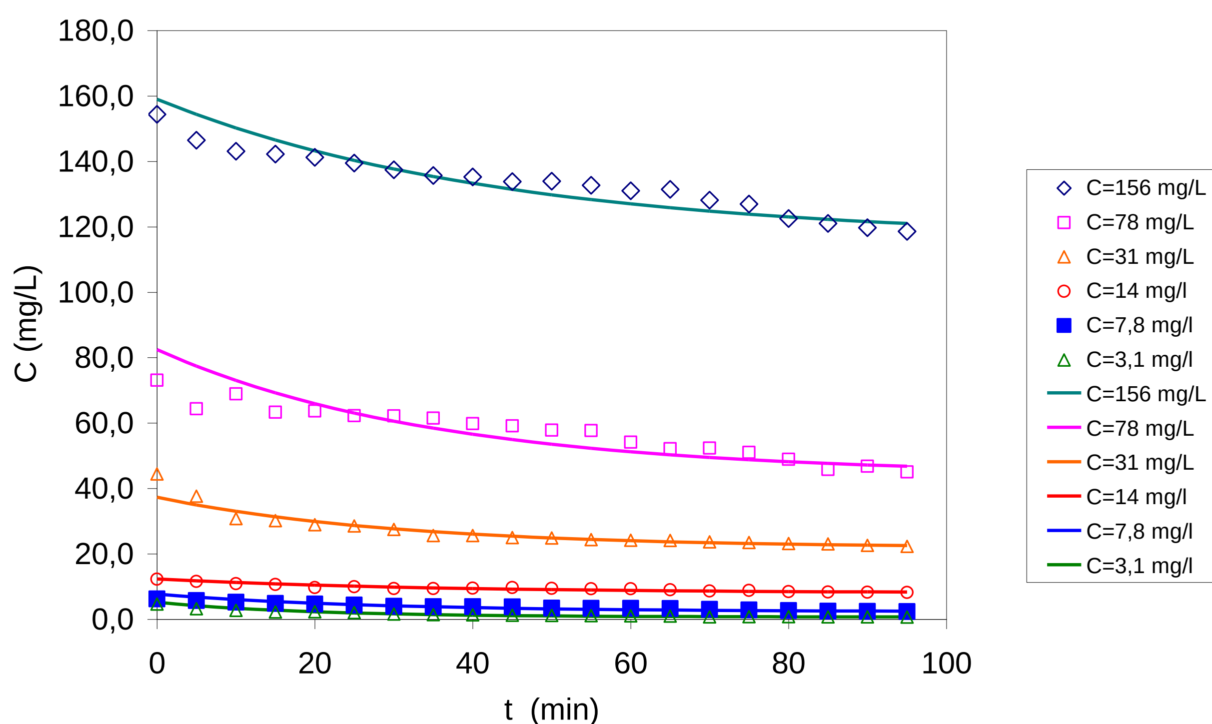

**Γραφική 12:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$).

**Methylene Blue, 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240$^0$C+0min.**

**Πινάκας 13**: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240$^0$C+0min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 154,4 | 73,1 | 44,4 | 12,3 | 6,2 | 4,7 | 159,0 | 82,4 | 37,3 | 12,3 | 7,7 | 5,2 |
| **5** | 146,5 | 64,4 | 37,7 | 11,6 | 5,7 | 3,2 | 154,4 | 77,4 | 35,0 | 11,8 | 6,8 | 4,2 |
| **10** | 143,1 | 68,9 | 30,8 | 10,9 | 5,2 | 2,7 | 150,2 | 73,0 | 33,0 | 11,3 | 6,1 | 3,4 |
| **15** | 142,2 | 63,3 | 30,2 | 10,6 | 4,8 | 2,2 | 146,5 | 69,3 | 31,3 | 10,8 | 5,4 | 2,8 |
| **20** | 141,2 | 63,7 | 28,9 | 9,7 | 4,7 | 2,3 | 143,2 | 66,0 | 29,9 | 10,5 | 4,9 | 2,3 |
| **25** | 139,5 | 62,3 | 28,5 | 9,9 | 4,4 | 2,0 | 140,3 | 63,1 | 28,7 | 10,1 | 4,5 | 1,9 |
| **30** | 137,4 | 62,2 | 27,5 | 9,4 | 4,0 | 1,6 | 137,7 | 60,6 | 27,7 | 9,9 | 4,1 | 1,7 |
| **35** | 135,7 | 61,5 | 25,6 | 9,4 | 3,9 | 1,5 | 135,4 | 58,5 | 26,8 | 9,6 | 3,8 | 1,4 |
| **40** | 135,2 | 59,8 | 25,6 | 9,6 | 3,9 | 1,3 | 133,3 | 56,6 | 26,1 | 9,4 | 3,6 | 1,3 |
| **45** | 133,8 | 59,1 | 25,0 | 9,7 | 3,8 | 1,3 | 131,4 | 54,9 | 25,4 | 9,2 | 3,4 | 1,1 |
| **50** | 134,0 | 57,8 | 24,9 | 9,5 | 3,4 | 1,2 | 129,8 | 53,5 | 24,9 | 9,1 | 3,2 | 1,0 |
| **55** | 132,7 | 57,7 | 24,4 | 9,4 | 3,3 | 1,1 | 128,3 | 52,3 | 24,4 | 8,9 | 3,1 | 1,0 |
| **60** | 131,0 | 54,1 | 24,2 | 9,3 | 3,3 | 1,1 | 127,0 | 51,2 | 24,0 | 8,8 | 2,9 | 0,9 |
| **65** | 131,5 | 52,2 | 24,1 | 9,1 | 3,3 | 1,0 | 125,8 | 50,3 | 23,7 | 8,7 | 2,8 | 0,8 |
| **70** | 128,2 | 52,4 | 23,7 | 8,7 | 3,0 | 0,8 | 124,8 | 49,5 | 23,4 | 8,6 | 2,8 | 0,8 |
| **75** | 127,0 | 51,1 | 23,5 | 8,8 | 2,9 | 0,8 | 123,9 | 48,8 | 23,2 | 8,6 | 2,7 | 0,8 |
| **80** | 122,5 | 48,9 | 23,2 | 8,5 | 2,7 | 0,8 | 123,0 | 48,2 | 23,0 | 8,5 | 2,6 | 0,8 |
| **85** | 121,0 | 45,8 | 23,1 | 8,3 | 2,5 | 0,7 | 122,3 | 47,7 | 22,8 | 8,4 | 2,6 | 0,7 |
| **90** | 119,8 | 46,8 | 22,6 | 8,3 | 2,4 | 0,7 | 121,6 | 47,2 | 22,7 | 8,4 | 2,5 | 0,7 |
| **95** | 118,6 | 45,1 | 22,3 | 8,2 | 2,4 | 0,7 | 121,0 | 46,8 | 22,6 | 8,4 | 2,5 | 0,7 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 116,2 | 44,2 | 21,9 | 8,1 | 2,3 | 0,7 |
| **Co** | 159,0 | 82,4 | 37,3 | 12,3 | 7,7 | 5,2 |
| **k** | 0,0230 | 0,0281 | 0,0326 | 0,0291 | 0,0365 | 0,0512 |
| **sum** | 285,272 | 435,308 | 67,1927 | 2,19872 | 5,54439 | 2,11699 |
| **n-p** | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| **s** | 3,98101 | 4,9177 | 1,93208 | 0,3495 | 0,555 | 0,34294 |

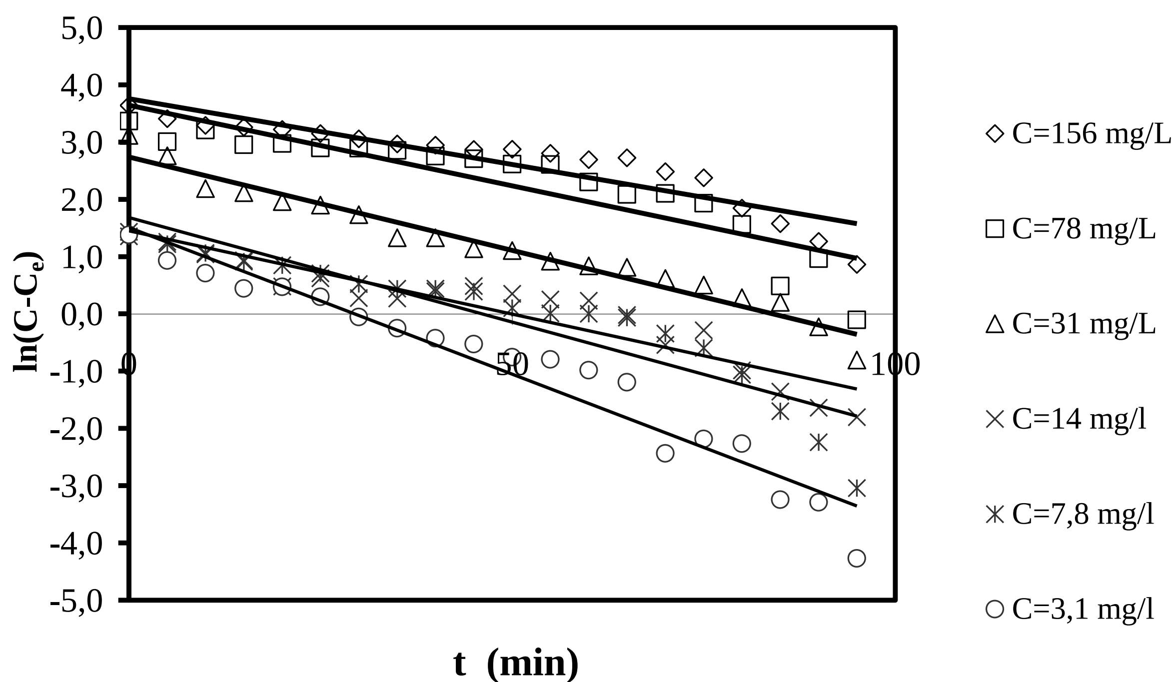



**Γραφική 13 :** Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση $240^0$C+0min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

**Πίνακας 14:** Νεπέριοι λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240$^0$C+0min.

| **t (min)** | **C=156 mg/L** | **C=78 mg/L** | **C=31 mg/L** | **C=14 mg/l** | **C=7,8 mg/l** | **C=3,1 mg/l** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 3,64184 | 3,36553 | 3,11656 | 1,43121 | 1,35403 | 1,3803 |
| **5** | 3,4097 | 3,00605 | 2,76013 | 1,25807 | 1,2192 | 0,92965 |
| **10** | 3,29125 | 3,20905 | 2,18914 | 1,04073 | 1,06322 | 0,71015 |
| **15** | 3,25878 | 2,95378 | 2,11683 | 0,93572 | 0,91444 | 0,44184 |
| **20** | 3,21931 | 2,97336 | 1,95855 | 0,4793 | 0,84817 | 0,4724 |
| **25** | 3,14775 | 2,89565 | 1,89858 | 0,62056 | 0,70798 | 0,29651 |
| **30** | 3,05457 | 2,89265 | 1,73125 | 0,27465 | 0,5199 | -0,05425 |
| **35** | 2,96818 | 2,85441 | 1,33006 | 0,26761 | 0,43971 | -0,25153 |
| **40** | 2,94665 | 2,75274 | 1,33006 | 0,39291 | 0,4384 | -0,42441 |
| **45** | 2,86941 | 2,70683 | 1,13787 | 0,48526 | 0,39021 | -0,52921 |
| **50** | 2,87606 | 2,61612 | 1,10478 | 0,34959 | 0,10086 | -0,75614 |
| **55** | 2,80409 | 2,60618 | 0,92092 | 0,25101 | 0,00864 | -0,79713 |
| **60** | 2,69408 | 2,30033 | 0,83687 | 0,22933 | 0,00056 | -0,9843 |
| **65** | 2,72505 | 2,08354 | 0,81472 | -0,01824 | -0,06659 | -1,19405 |
| **70** | 2,4816 | 2,10351 | 0,61752 | -0,54219 | -0,34514 | -2,43748 |
| **75** | 2,37546 | 1,93147 | 0,5023 | -0,28717 | -0,59458 | -2,18367 |
| **80** | 1,84456 | 1,56248 | 0,28141 | -0,9862 | -1,0644 | -2,26722 |
| **85** | 1,57567 | 0,48579 | 0,2024 | -1,35636 | -1,69826 | -3,24513 |
| **90** | 1,26547 | 0,96276 | -0,2268 | -1,6401 | -2,24226 | -3,29206 |
| **95** | 0,86355 | -0,10398 | -0,80761 | -1,80198 | -3,04296 | -4,26849 |

| Ce | 116,206 | 44,1608 | 21,8503 | 8,08364 | 2,33699 | 0,68614 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Co** | 159,0094 | 82,4312 | 37,3149 | 12,3475 | 7,71101 | 5,2088 |
| **ln(Co-Ce)** | 3,7566 | 3,6447 | 2,7386 | 1,4502 | 1,6816 | 1,5091 |
| **k** | 0,0230 | 0,0281 | 0,0326 | 0,0291 | 0,0365 | 0,0512 |
| **R** | -0,9179 | -0,8922 | -0,9793 | -0,9369 | -0,9222 | -0,9699 |
| **R^2** | 0,8426 | 0,7960 | 0,9590 | 0,8778 | 0,8504 | 0,9408 |

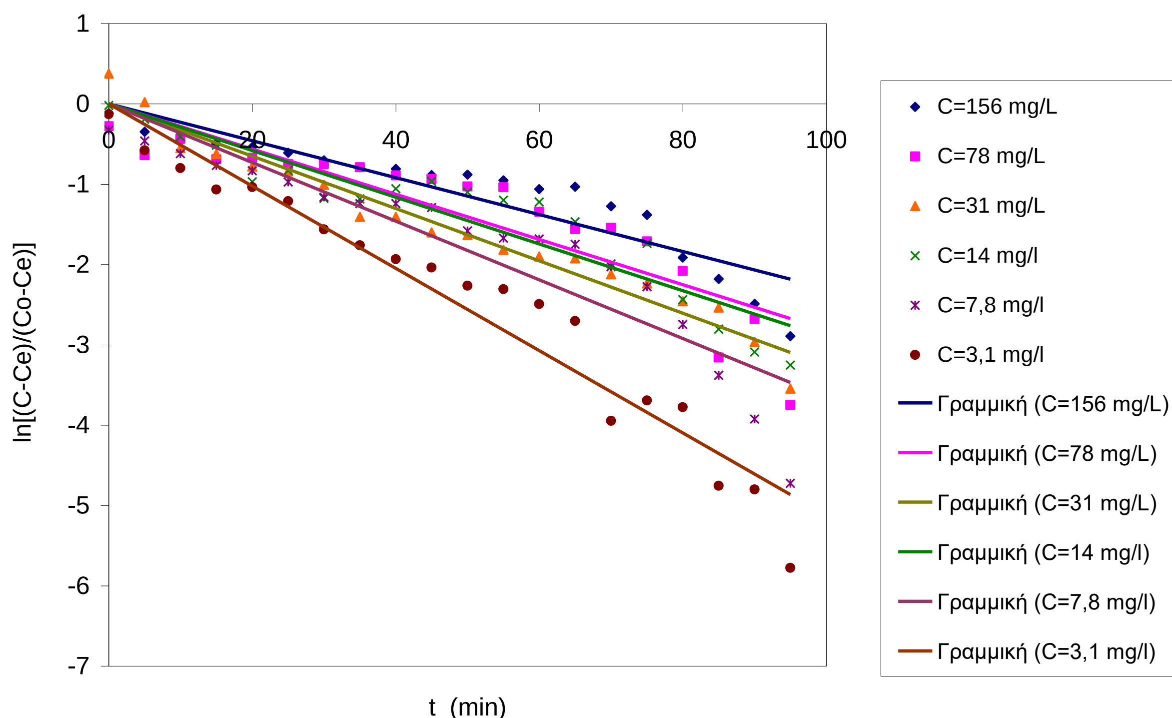



**Γραφική 14:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$, ln(C-$C_e$), συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240$^o$C+0min.

**Πίνακας 15:** Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση $240^{0}$C+0min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | -0,11477 | -0,27915 | 0,378 | -0,01898 | -0,32755 | -0,1288 |
| **5** | -0,34691 | -0,63863 | 0,02157 | -0,19211 | -0,46238 | -0,57945 |
| **10** | -0,46536 | -0,43563 | -0,54942 | -0,40945 | -0,61835 | -0,79895 |
| **15** | -0,49782 | -0,69089 | -0,62173 | -0,51446 | -0,76714 | -1,06726 |
| **20** | -0,53729 | -0,67132 | -0,78 | -0,97088 | -0,83341 | -1,0367 |
| **25** | -0,60886 | -0,74903 | -0,83997 | -0,82963 | -0,9736 | -1,21259 |
| **30** | -0,70204 | -0,75202 | -1,00731 | -1,17553 | -1,16168 | -1,56335 |
| **35** | -0,78843 | -0,79027 | -1,4085 | -1,18258 | -1,24187 | -1,76063 |
| **40** | -0,80996 | -0,89194 | -1,4085 | -1,05728 | -1,24317 | -1,93351 |
| **45** | -0,8872 | -0,93785 | -1,60069 | -0,96493 | -1,29137 | -2,03831 |
| **50** | -0,88055 | -1,02856 | -1,63377 | -1,10059 | -1,58071 | -2,26524 |
| **55** | -0,95251 | -1,03849 | -1,81764 | -1,19917 | -1,67294 | -2,30623 |
| **60** | -1,06252 | -1,34434 | -1,90168 | -1,22085 | -1,68102 | -2,4934 |
| **65** | -1,03155 | -1,56113 | -1,92383 | -1,46843 | -1,74817 | -2,70315 |
| **70** | -1,27501 | -1,54117 | -2,12103 | -1,99237 | -2,02672 | -3,94658 |
| **75** | -1,38115 | -1,71321 | -2,23626 | -1,73736 | -2,27615 | -3,69277 |
| **80** | -1,91205 | -2,0822 | -2,45714 | -2,43638 | -2,74598 | -3,77632 |
| **85** | -2,18094 | -3,15889 | -2,53616 | -2,80654 | -3,37984 | -4,75423 |
| **90** | -2,49114 | -2,68191 | -2,96536 | -3,09029 | -3,92383 | -4,80116 |
| **95** | -2,89306 | -3,74866 | -3,54616 | -3,25216 | -4,72453 | -5,77759 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 116,206 | 44,1608 | 21,8503 | 8,08364 | 2,33699 | 0,68614 |
| **Co** | 159,009 | 82,4312 | 37,3149 | 12,3475 | 7,71101 | 5,2088 |
| **k** | 0,0230 | 0,0281 | 0,0326 | 0,0291 | 0,0365 | 0,0512 |



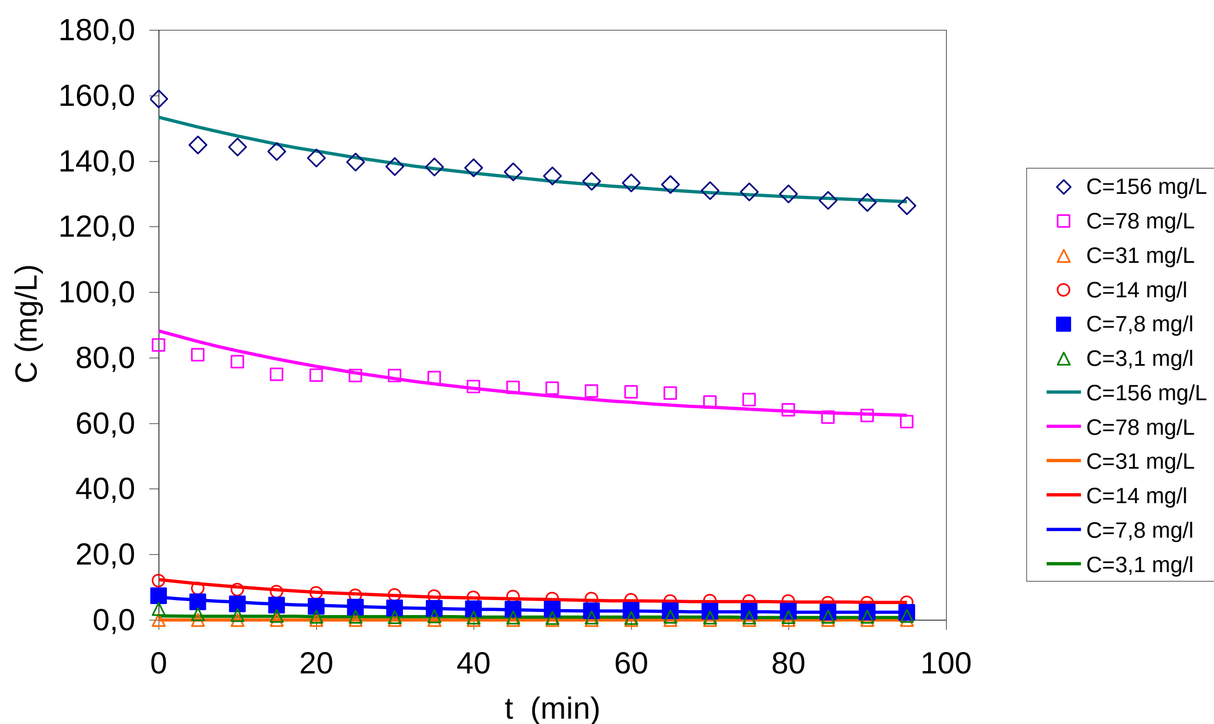

**Γραφική 15:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$).

**Methylene Blue, 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240$^0$C+20min.**

**Πινάκας 16:** Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240$^0$C+20min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 159,0 | 83,9 | 33,9 | 11,9 | 7,3 | 3,4 | 153,3 | 88,1 | 36,5 | 12,4 | 7,0 | 1,2 |
| **5** | 144,9 | 80,9 | 29,6 | 9,6 | 5,5 | 1,8 | 150,3 | 85,0 | 33,3 | 11,1 | 6,2 | 1,1 |
| **10** | 144,3 | 78,7 | 27,9 | 9,3 | 4,8 | 1,4 | 147,6 | 82,1 | 30,6 | 10,1 | 5,5 | 1,1 |
| **15** | 143,0 | 74,8 | 26,7 | 8,6 | 4,4 | 1,2 | 145,2 | 79,6 | 28,3 | 9,2 | 4,9 | 1,1 |
| **20** | 140,9 | 74,7 | 25,8 | 8,2 | 4,1 | 1,1 | 143,0 | 77,4 | 26,4 | 8,5 | 4,4 | 1,0 |
| **25** | 139,7 | 74,6 | 24,6 | 7,5 | 3,8 | 1,0 | 141,1 | 75,4 | 24,8 | 7,9 | 4,1 | 1,0 |
| **30** | 138,4 | 74,5 | 23,6 | 7,6 | 3,6 | 0,8 | 139,3 | 73,6 | 23,5 | 7,4 | 3,7 | 1,0 |
| **35** | 138,3 | 73,9 | 22,7 | 7,2 | 3,4 | 1,1 | 137,7 | 72,0 | 22,3 | 7,0 | 3,5 | 0,9 |
| **40** | 138,0 | 71,1 | 21,9 | 6,8 | 3,4 | 0,8 | 136,3 | 70,6 | 21,3 | 6,7 | 3,2 | 0,9 |
| **45** | 136,7 | 70,9 | 20,9 | 7,0 | 3,3 | 0,7 | 135,0 | 69,4 | 20,5 | 6,4 | 3,1 | 0,9 |
| **50** | 135,5 | 70,6 | 21,4 | 6,4 | 3,2 | 0,7 | 133,9 | 68,2 | 19,8 | 6,2 | 2,9 | 0,9 |
| **55** | 133,9 | 69,8 | 20,6 | 6,5 | 2,8 | 0,8 | 132,9 | 67,3 | 19,2 | 6,0 | 2,8 | 0,9 |
| **60** | 133,4 | 69,6 | 19,3 | 6,1 | 2,8 | 0,7 | 132,0 | 66,4 | 18,8 | 5,9 | 2,7 | 0,8 |
| **65** | 132,9 | 69,2 | 18,5 | 5,7 | 2,7 | 1,0 | 131,1 | 65,6 | 18,3 | 5,7 | 2,6 | 0,8 |
| **70** | 131,0 | 66,4 | 18,3 | 5,8 | 2,6 | 0,8 | 130,4 | 64,9 | 18,0 | 5,6 | 2,5 | 0,8 |
| **75** | 130,6 | 67,2 | 19,5 | 5,7 | 2,6 | 0,8 | 129,7 | 64,3 | 17,7 | 5,5 | 2,5 | 0,8 |
| **80** | 130,0 | 64,1 | 17,5 | 5,8 | 2,6 | 0,9 | 129,1 | 63,7 | 17,4 | 5,5 | 2,4 | 0,8 |
| **85** | 128,0 | 61,9 | 17,1 | 5,2 | 2,4 | 1,0 | 128,6 | 63,2 | 17,2 | 5,4 | 2,4 | 0,8 |
| **90** | 127,3 | 62,3 | 16,8 | 5,2 | 2,3 | 0,9 | 128,1 | 62,8 | 17,1 | 5,4 | 2,3 | 0,8 |
| **95** | 126,4 | 60,5 | 16,4 | 5,3 | 2,2 | 1,2 | 127,7 | 62,4 | 16,9 | 5,3 | 2,3 | 0,8 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 123,9 | 59,3 | 16,1 | 5,1 | 2,2 | 0,7 |
| **Co** | 153,3 | 88,1 | 36,5 | 12,4 | 7,0 | 1,2 |
| **k** | 0,0215 | 0,0234 | 0,0340 | 0,0384 | 0,0377 | 0,0183 |
| **sum** | 103,273 | 135,338 | 40,4 | 4,62976 | 1,5427 | 5,71147 |
| **n-p** | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| **s** | 2,39528 | 2,74204 | 1,49815 | 0,50716 | 0,29275 | 0,5633 |

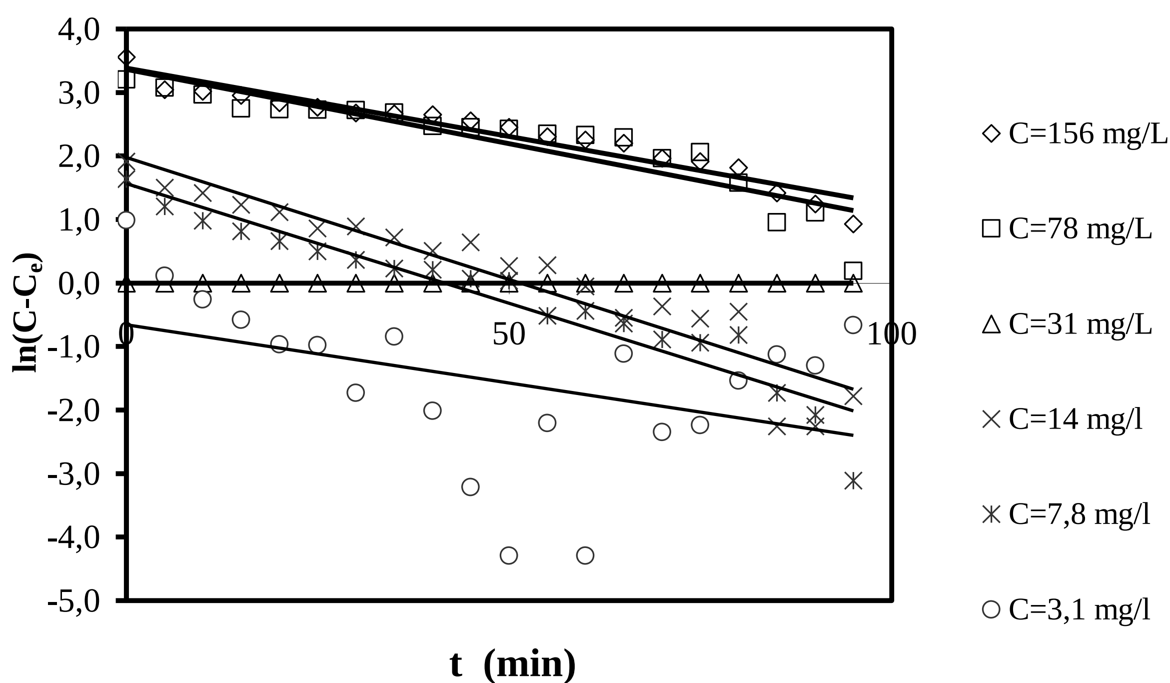



**Γραφική 16:** Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση $240^0$C+20min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

**Πίνακας 17:** Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240$^{0}$C+20min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 3,55798 | 3,2016 | 2,87653 | 1,90914 | 1,63592 | 0,98695 |
| 5 | 3,04503 | 3,07411 | 2,60505 | 1,50377 | 1,20731 | 0,11166 |
| 10 | 3,01964 | 2,96754 | 2,46624 | 1,41666 | 0,97812 | -0,25654 |
| 15 | 2,95114 | 2,74429 | 2,35587 | 1,23004 | 0,81388 | -0,57846 |
| 20 | 2,83617 | 2,73206 | 2,27523 | 1,11676 | 0,66115 | -0,96292 |
| 25 | 2,76435 | 2,72676 | 2,13827 | 0,86006 | 0,498 | -0,97769 |
| 30 | 2,6751 | 2,72322 | 2,01471 | 0,88814 | 0,36229 | -1,73063 |
| 35 | 2,6668 | 2,68523 | 1,88972 | 0,7158 | 0,22795 | -0,84297 |
| 40 | 2,64788 | 2,47225 | 1,7519 | 0,50307 | 0,20837 | -2,01251 |
| 45 | 2,55487 | 2,45148 | 1,57748 | 0,64253 | 0,06884 | -3,21097 |
| 50 | 2,45293 | 2,4279 | 1,67073 | 0,26982 | 0,03804 | -4,2942 |
| 55 | 2,30547 | 2,34844 | 1,50844 | 0,27804 | -0,51379 | -2,20551 |
| 60 | 2,2544 | 2,33018 | 1,15818 | -0,05455 | -0,44184 | -4,2942 |
| 65 | 2,20069 | 2,29262 | 0,87455 | -0,54605 | -0,64006 | -1,11529 |
| 70 | 1,96508 | 1,96569 | 0,78929 | -0,36912 | -0,8872 | -2,3455 |
| 75 | 1,91074 | 2,06316 | 1,22553 | -0,56409 | -0,94278 | -2,23874 |
| 80 | 1,81639 | 1,57657 | 0,3337 | -0,45379 | -0,82064 | -1,53918 |
| 85 | 1,41866 | 0,95197 | -0,0424 | -2,25554 | -1,72911 | -1,12667 |
| 90 | 1,24466 | 1,1066 | -0,36862 | -2,25554 | -2,07898 | -1,3006 |
| 95 | 0,92736 | 0,19056 | -1,11268 | -1,78322 | -3,11018 | -0,66312 |

| Ce | 123,863 | 59,2862 | 16,1052 | 5,13602 | 2,18506 | 0,66873 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Co | 153,3487 | 88,1348 | 36,5005 | 12,3628 | 6,97525 | 1,18587 |
| ln(Co-Ce) | 3,3839 | 3,3621 | 3,0153 | 1,9778 | 1,5666 | -0,6595 |
| k | 0,0215 | 0,0234 | 0,0340 | 0,0384 | 0,0377 | 0,0183 |
| R | -0,9653 | -0,9023 | -0,9516 | -0,9468 | -0,9551 | -0,4064 |
| R^2 | 0,9319 | 0,8142 | 0,9055 | 0,8965 | 0,9121 | 0,1652 |

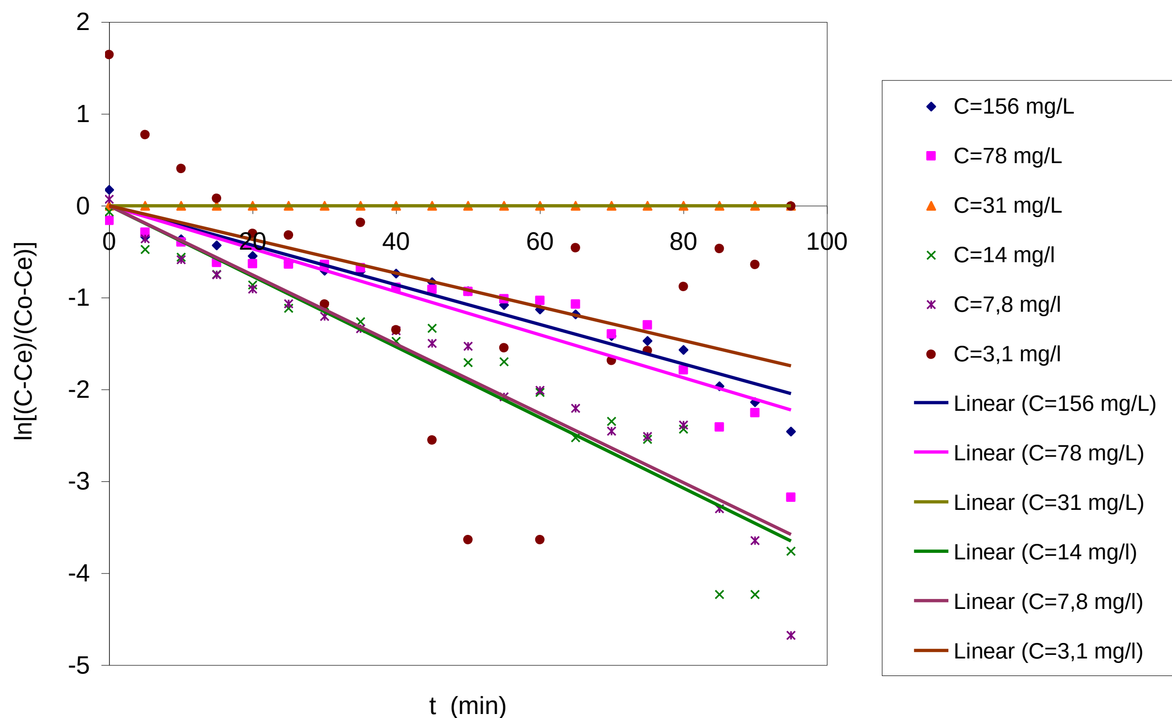



**Γραφική 17:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$, ln(C-$C_e$), συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση $240^0$C+20min.

**Πίνακας 18:** Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση $240^0$C+20min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 0,17407 | -0,16046 | -0,13877 | -0,06864 | 0,06935 | 1,6464 |
| **5** | -0,33888 | -0,28795 | -0,41025 | -0,47402 | -0,35926 | 0,77111 |
| **10** | -0,36427 | -0,39453 | -0,54906 | -0,56113 | -0,58845 | 0,40291 |
| **15** | -0,43277 | -0,61777 | -0,65944 | -0,74775 | -0,75269 | 0,08099 |
| **20** | -0,54774 | -0,63001 | -0,74007 | -0,86103 | -0,90542 | -0,30347 |
| **25** | -0,61956 | -0,6353 | -0,87704 | -1,11773 | -1,06857 | -0,31824 |
| **30** | -0,70881 | -0,63884 | -1,0006 | -1,08965 | -1,20428 | -1,07118 |
| **35** | -0,71711 | -0,67683 | -1,12558 | -1,26199 | -1,33862 | -0,18352 |
| **40** | -0,73603 | -0,88982 | -1,26341 | -1,47471 | -1,3582 | -1,35306 |
| **45** | -0,82904 | -0,91058 | -1,43782 | -1,33525 | -1,49773 | -2,55152 |
| **50** | -0,93098 | -0,93417 | -1,34458 | -1,70796 | -1,52853 | -3,63475 |
| **55** | -1,07844 | -1,01363 | -1,50687 | -1,69974 | -2,08036 | -1,54606 |
| **60** | -1,12951 | -1,03189 | -1,85713 | -2,03233 | -2,00841 | -3,63475 |
| **65** | -1,18322 | -1,06944 | -2,14075 | -2,52384 | -2,20663 | -0,45584 |
| **70** | -1,41883 | -1,39637 | -2,22601 | -2,34691 | -2,45377 | -1,68605 |
| **75** | -1,47317 | -1,2989 | -1,78977 | -2,54188 | -2,50935 | -1,57929 |
| **80** | -1,56752 | -1,78549 | -2,6816 | -2,43158 | -2,38721 | -0,87973 |
| **85** | -1,96525 | -2,41009 | -3,05771 | -4,23333 | -3,29568 | -0,46722 |
| **90** | -2,13925 | -2,25546 | -3,38393 | -4,23333 | -3,64555 | -0,64115 |
| **95** | -2,45655 | -3,17151 | -4,12799 | -3,76101 | -4,67675 | -0,00367 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 123,863 | 59,2862 | 16,1052 | 5,13602 | 2,18506 | 0,66873 |
| **Co** | 153,349 | 88,1348 | 36,5005 | 12,3628 | 6,97525 | 1,18587 |
| **k** | 0,0215 | 0,0234 | 0,0340 | 0,0384 | 0,0377 | 0,0183 |




**Γραφική 18:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$).

## 6. Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα

Στην συνέχεια παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας και διαγράμματα για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160$^oC$.

**Πίνακας 19 :** Αποτελέσματα της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L).

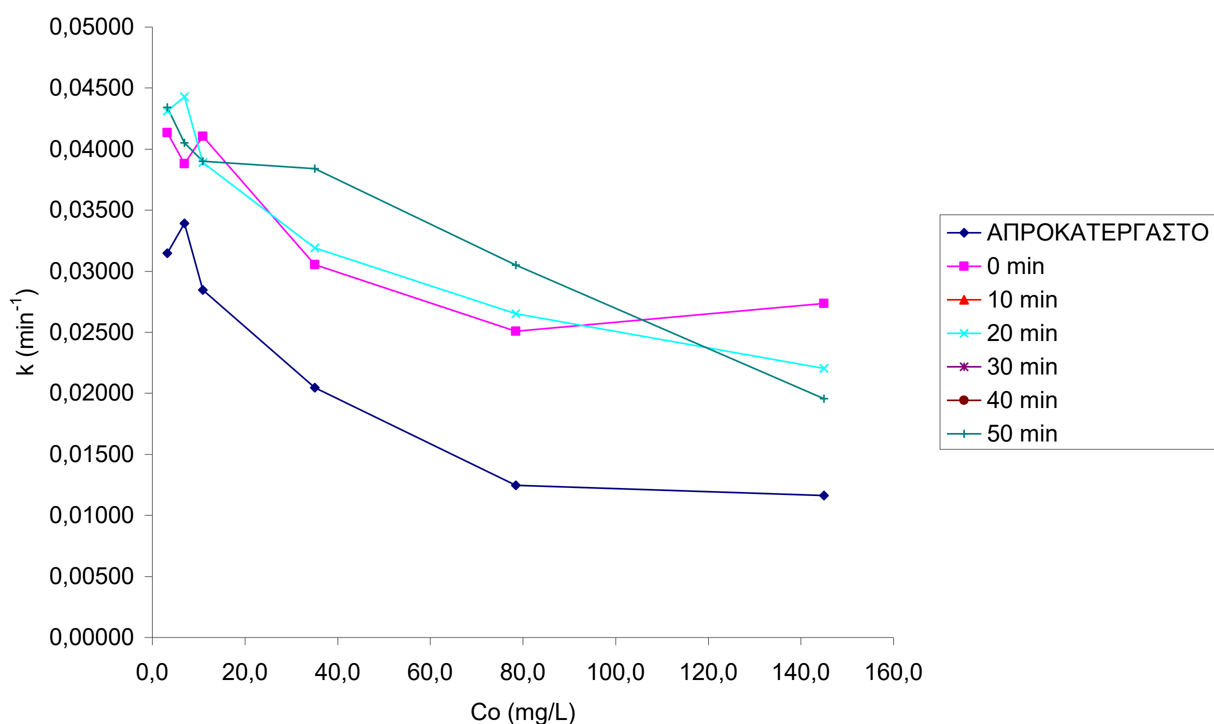
| Co (mg/L) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| a/a | **ΑΠΡΟΚΑΤΕΡ** | **0 min** | **10 min** | **20 min** | **30 min** | **40 min** | **50 min** | **AVERAGE** |
| 1 | 158,3 | 145,68 | | 143,26 | | | 145,96 | **145,0** |
| 2 | 84,9 | 81,43 | | 82,05 | | | 72,05 | **78,5** |
| 3 | 49,1 | 34,17 | | 33,57 | | | 37,57 | **35,1** |
| 4 | 13,2 | 10,52 | | 11,46 | | | 10,75 | **10,9** |
| 5 | 8,1 | 6,96 | | 6,83 | | | 7,19 | **7,0** |
| 6 | 2,8 | 2,95 | | 3,16 | | | 3,77 | **3,3** |

**Πίνακας 20 :** Μεταβολή της ταχύτητας προσρόφησης k ($min^{-1}$) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L).

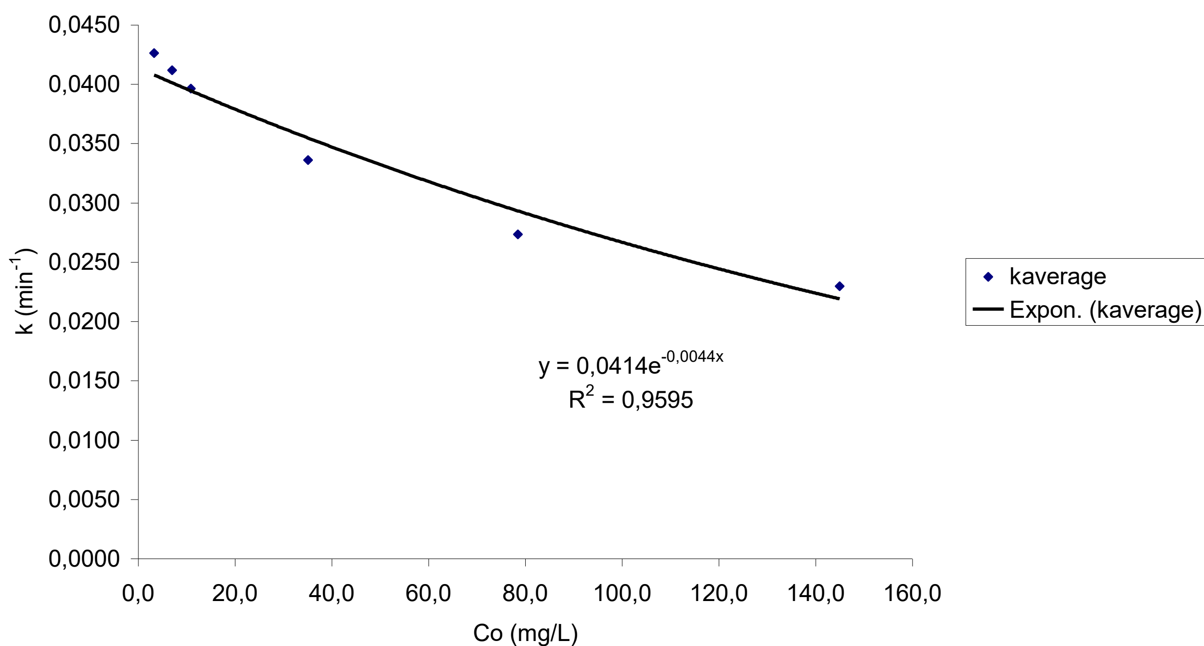
| | | **k (min-1)** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Co (mg/L)** | **ΑΠΡΟΚΑΤΕΡ** | **0 min** | **10 min** | **20 min** | **30 min** | **40 min** | **50 min** | $k_{average}$ |
| 145,0 | 0,01160 | 0,0273 | | 0,0220 | | | 0,0196 | 0,0230 |
| 78,5 | 0,01247 | 0,0251 | | 0,0265 | | | 0,0305 | 0,0274 |
| 35,1 | 0,02046 | 0,0305 | | 0,0319 | | | 0,0384 | 0,0336 |
| 10,9 | 0,02846 | 0,0410 | | 0,0389 | | | 0,0390 | 0,0396 |
| 7,0 | 0,03389 | 0,0388 | | 0,0443 | | | 0,0405 | 0,0412 |
| 3,3 | 0,03148 | 0,0413 | | 0,0431 | | | 0,0434 | 0,0426 |
| average | 0,0231 | 0,0340 | | 0,0345 | | | 0,0352 | |

**Πίνακας 21:** Ταχύτητα προσρόφησης k ($min^{-1}$) συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160°C.

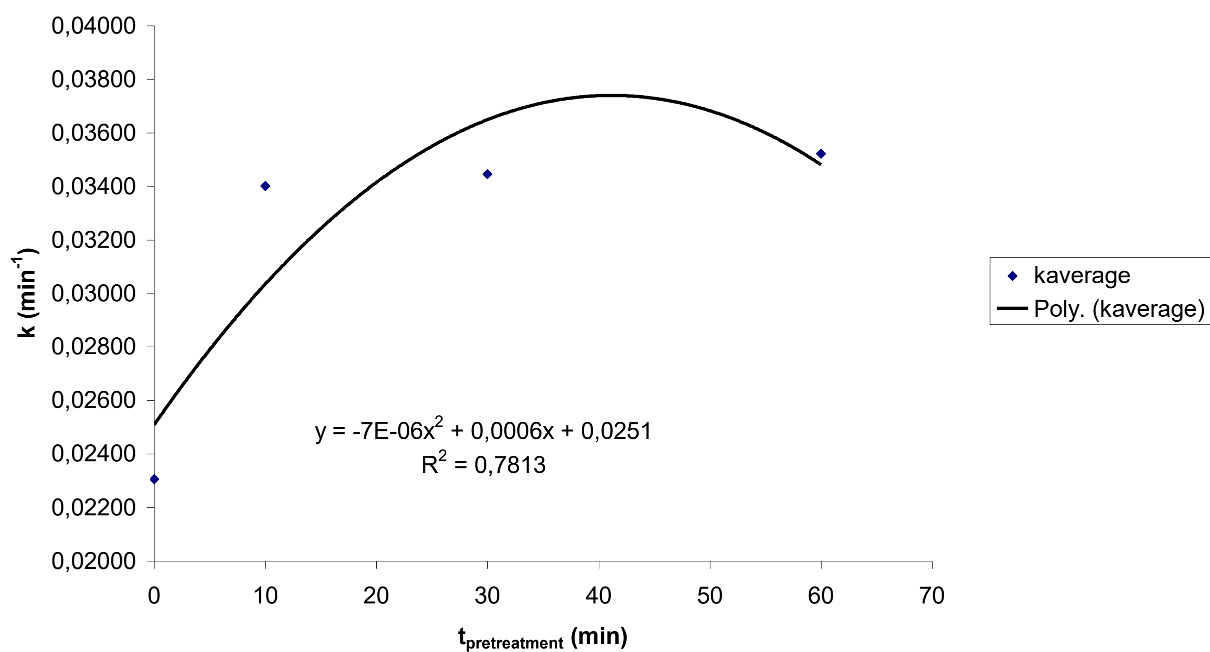
| $t_{pretr}$ (min) | 145,0 | 78,5 | 35,1 | 10,9 | 7,0 | 3,3 | $k_{average}$ | $t_{pretr}$ (h) | $t_{preheat}$ (h) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,01160 | 0,01247 | 0,02046 | 0,02846 | 0,03389 | 0,03148 | 0,02306 | 0 | 10 |
| 10 | 0,02733 | 0,02508 | 0,03051 | 0,04103 | 0,03879 | 0,04132 | 0,03401 | 10 | 40 |
| 20 | | | | | | | | 20 | 25% |
| 30 | 0,02203 | 0,02650 | 0,03191 | 0,03890 | 0,04427 | 0,04312 | 0,03446 | 30 | |
| 40 | | | | | | | | 40 | |
| 50 | | | | | | | | 50 | |
| 60 | 0,01955 | 0,03048 | 0,03838 | 0,03899 | 0,04050 | 0,04340 | 0,03522 | | |



**Γράφημα 19 :** Γραφική απεικόνιση της ταχύτητα προσρόφησης k ($min^{-1}$) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160°C.



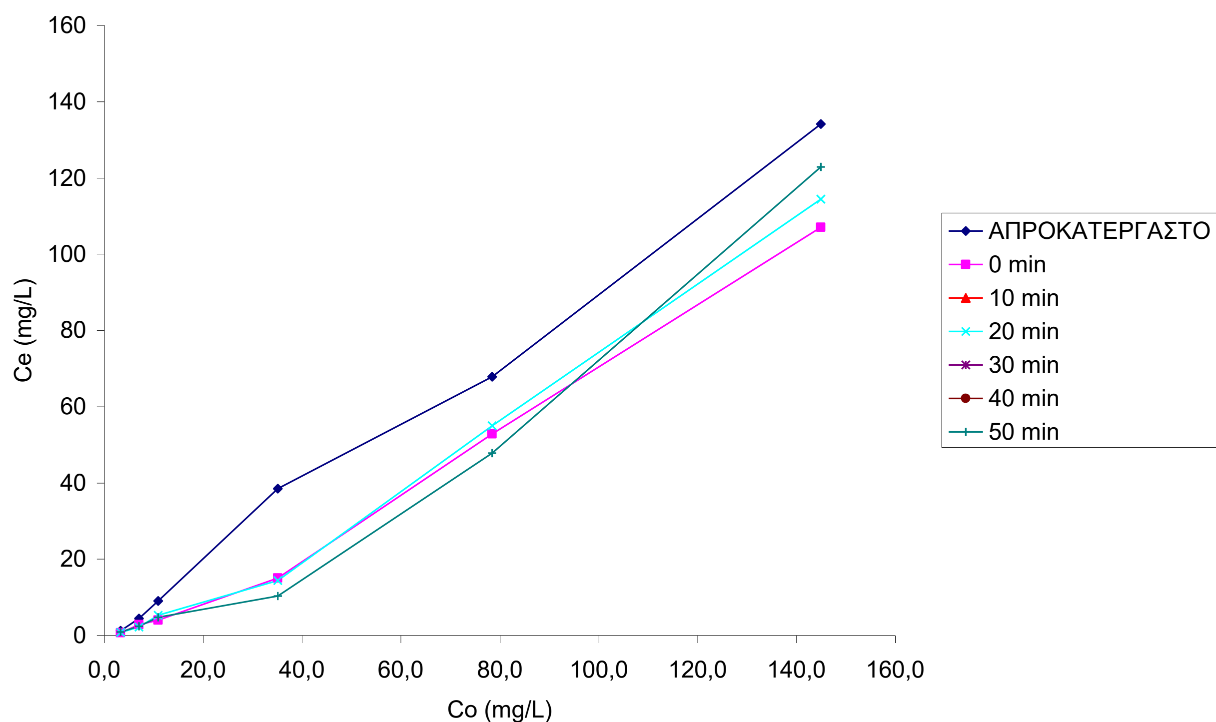

**Γράφημα 20**: Γραφική απεικόνιση του μέσου όρου της σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης, $k_{average}$ ($min^{-1}$) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160°C.




**Γράφημα 22 :** Γραφική απεικόνιση της μέσης ταχύτητας προσρόφησης k ($min^{-1}$) συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι οξειάς .

**Πίνακας 22 :** Παράθεση της συγκέντρωσης Ce (mg/L) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L).

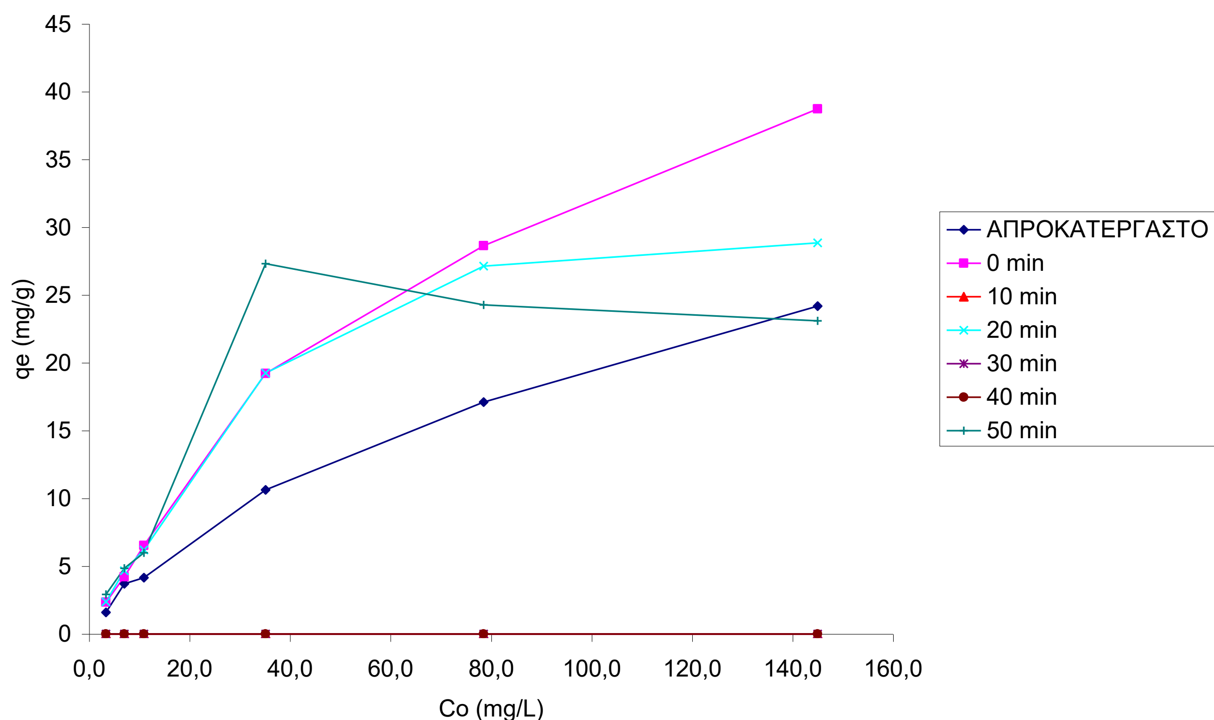
| | | Ce (mg/L) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Co (mg/L)** | **ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ** | **0 min** | **10 min** | **20 min** | **30 min** | **40 min** | **50 min** |
| 145,0 | 134,09 | 106,96 | | 114,41 | | | 122,86 |
| 78,5 | 67,80 | 52,79 | | 54,91 | | | 47,77 |
| 35,1 | 38,4 | 14,95 | | 14,32 | | | 10,25 |
| 10,9 | 9,02 | 3,97 | | 5,26 | | | 4,75 |
| 7,0 | 4,42 | 2,74 | | 2,17 | | | 2,33 |
| 3,3 | 1,20 | 0,62 | | 0,79 | | | 0,86 |



**Γράφημα 23 :** Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης Ce (mg/L)συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160ºC.

**Πίνακας 23 :** Παράθεση του qe (mg/g) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L).

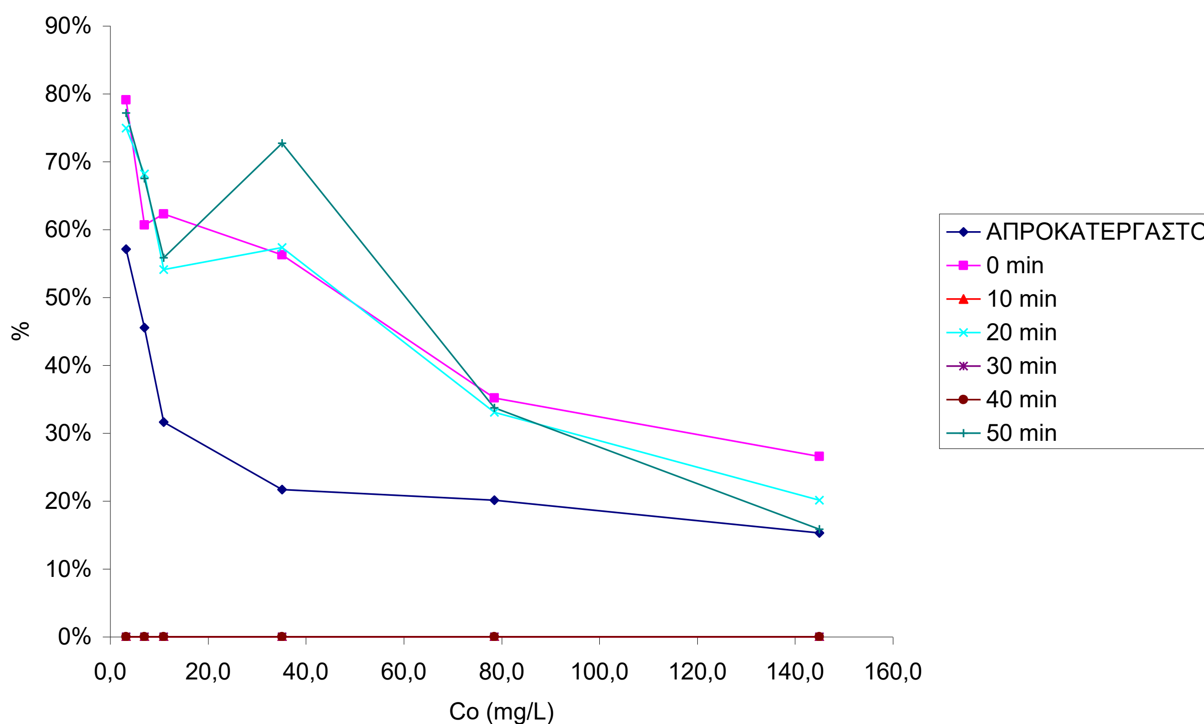
| | | **qe (mg/g)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Co (mg/L)** | **ΑΠΡΟΚΑΤΕΡ** | **0 min** | **10 min** | **20 min** | **30 min** | **40 min** | **50 min** |
| 145,0 | 24,20 | 38,73 | 0,00 | 28,85 | 0,00 | 0,00 | 23,11 |
| 78,5 | 17,11 | 28,64 | 0,00 | 27,14 | 0,00 | 0,00 | 24,29 |
| 35,1 | 10,64 | 19,22 | 0,00 | 19,25 | 0,00 | 0,00 | 27,32 |
| 10,9 | 4,17 | 6,55 | 0,00 | 6,20 | 0,00 | 0,00 | 6,00 |
| 7,0 | 3,70 | 4,23 | 0,00 | 4,66 | 0,00 | 0,00 | 4,86 |
| 3,3 | 1,59 | 2,34 | 0,00 | 2,37 | 0,00 | 0,00 | 2,91 |




**Γράφημα 24 :** Γραφική απεικόνιση του qe (mg/g) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160ºC.

**Πίνακας 24 :** Παράθεση της % προσρόφησης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L).

| | | % | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Co (mg/L)** | **ΑΠΡΟΚΑΤΕΡ** | **0 min** | **10 min** | **20 min** | **30 min** | **40 min** | **50 min** |
| 145,0 | 15% | 27% | #DIV/0! | 20% | #DIV/0! | #DIV/0! | 16% |
| 78,5 | 20% | 35% | #DIV/0! | 33% | #DIV/0! | #DIV/0! | 34% |
| 35,1 | 22% | 56% | #DIV/0! | 57% | #DIV/0! | #DIV/0! | 73% |
| 10,9 | 32% | 62% | #DIV/0! | 54% | #DIV/0! | #DIV/0! | 56% |
| 7,0 | 46% | 61% | #DIV/0! | 68% | #DIV/0! | #DIV/0! | 68% |
| 3,3 | 57% | 79% | #DIV/0! | 75% | #DIV/0! | #DIV/0! | 77% |

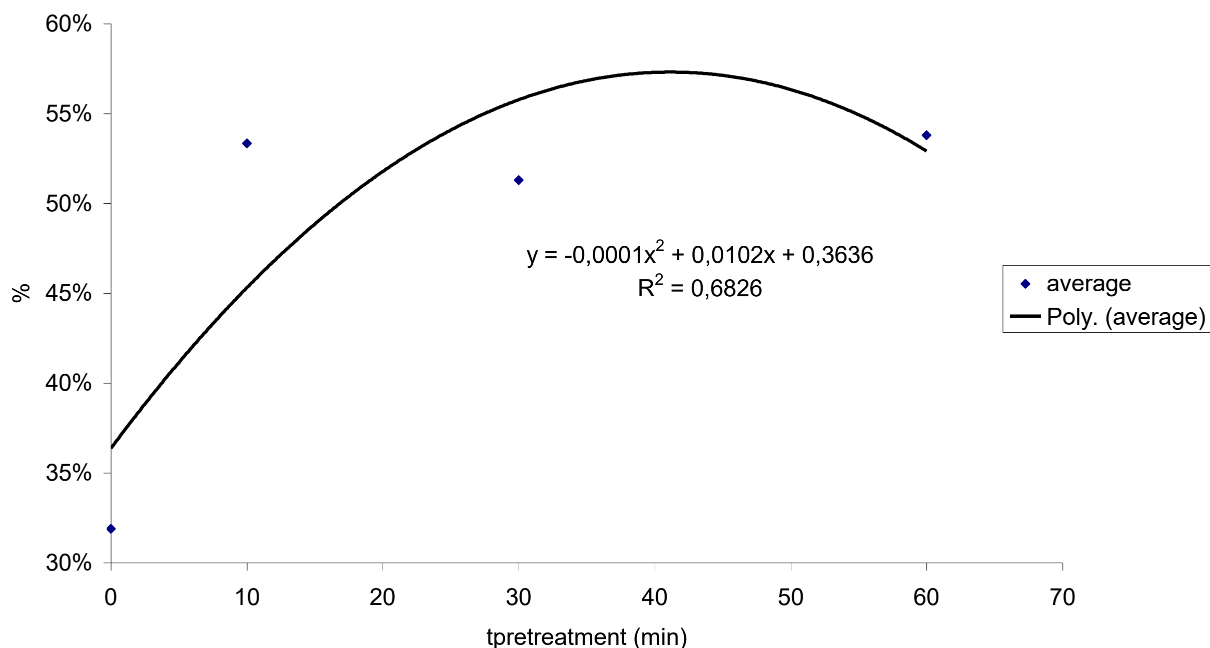



**Γράφημα 25 :** Γραφική απεικόνιση της % προσρόφησης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160$^o$C.

**Πίνακας 25 :** Παράθεση της % προσρόφησης συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160$^o$C.

| | | | **%** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| t pretreatment | **145,0** | **78,5** | **35,1** | **10,9** | **7,0** | **3,3** | average |
| 0 | 15% | 20% | 22% | 32% | 46% | 57% | 32% |
| 10 | 27% | 35% | 56% | 62% | 61% | 79% | 53% |
| 20 | | | | | | | |
| 30 | 20% | 33% | 57% | 54% | 68% | 75% | 51% |
| 40 | | | | | | | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 50 | | | | | | | |
| 60 | 16% | 34% | 73% | 56% | 68% | 77% | 54% |

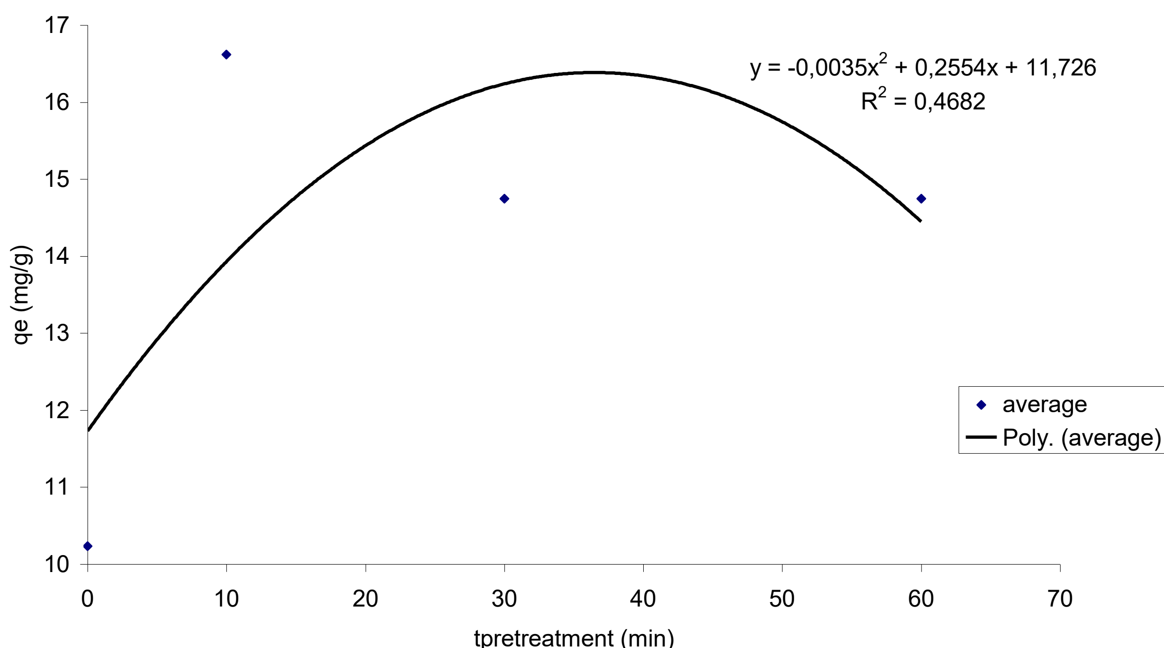



**Γράφημα 26 :** Γραφική απεικόνιση της % προσρόφησης συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160°C.

**Πίνακας 26 :** Παράθεση του qe (mg/g) συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160°C.

| qe (mg/g) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| t pretreatment | **145,0** | **78,5** | **35,1** | **10,9** | **7,0** | **3,3** | average |
| 0 | 24,2 | 17,1 | 10,6 | 4,2 | 3,7 | 1,6 | 10,2 |
| 10 | 38,7 | 28,6 | 19,2 | 6,6 | 4,2 | 2,3 | 16,6 |
| 20 | | | | | | | |
| 30 | 28,9 | 27,1 | 19,3 | 6,2 | 4,7 | 2,4 | 14,7 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 40 | | | | | | | |
| 50 | | | | | | | |
| 60 | 23,1 | 24,3 | 27,3 | 6,0 | 4,9 | 2,9 | 14,7 |




**Γράφημα 27:** Γραφική απεικόνιση του qe (mg/g) συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160°C.

### 7. Συμπεράσματα

Όπως φαίνεται από τον συγκεντρωτικό πίνακα για την ίδια αρχική συγκέντρωση διαλύματος, οι τιμές της σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης k, μεταξύ μικρότερου και μεγαλύτερου χρόνου προκατεργασίας σε πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160°C για 0-20-50 min (μη συνυπολογιζομένου του χρόνου προθέρμανσης), δεν εμφανίζουν σαφή ανοδική ή καθοδική τάση, αλλά σε σχέση με το απροκατέργαστο πριονίδι οξειάς είναι σίγουρα μεγαλύτερες (Γράφημα 19).

Η γραφική απεικόνιση του (μέσου ανά αραίωση όρου του) $k_{average}$ συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος, δείχνει ότι σε πυκνότερα διαλύματα αντιστοιχεί μικρότερο k. Στο Γράφημα 20 παρατηρούμε ότι το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης της βέλτιστης καμπύλης είναι 0,9595 υποδεικνύοντας πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών ($R^2$ >0,25).

Η βέλτιστη καμπύλη που περιγράφει τα πειραματικά σημεία δείχνει αύξηση του ρυθμού προσρόφησης καθώς αυξάνεται ο χρόνος προκατεργασίας. Επιπλέον, η τιμή του τετραγώνου του συντελεστή συσχέτισης, $R^2$ = 0,7813 της καμπύλης δείχνει πως υπάρχει σημαντική συσχέτιση του χρόνου προκατεργασίας με το $k_{AVERAGE}$ (Γράφημα 21).

Στα γραφήματα 22 και 23 είναι σαφής η σχέση του $C_e$ και $q_e$ , αντίστοιχα, με το $C_0$.

Στο Γράφημα 24 απεικονίζεται μείωση της % προσρόφησης (χρόνος προσρόφησης 2h) στα πυκνότερα διαλύματα σε σχέση με τα αραιότερα. Ως προς την συμπεριφορά, του πριονιδιού οξειάς αυτουδρόλυσης στους 160°C μπορούμε να πούμε ότι τα ποσοστά προσρόφησης αυτών είναι λίγο υψηλότερα από ότι για το απροκατέργαστο υλικό.

Στο τελευταίο Γράφημα 26 παρουσιάζεται η συσχέτιση του μέσου όρου της % προσρόφησης για όλες τις συγκεντρώσεις $C_0$ συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας. Καθώς αυξάνεται ο χρόνος προκατεργασίας παρατηρείται αρχικά μία αύξηση και στη συνέχεια μια μείωση της % προσρόφησης. Από την άλλη πλευράς το γράφημα 27 όταν αυξάνεται ο χρόνος προκατεργασίας παρατηρείται αρχικά μία αύξηση και στη συνέχεια μια μικρή μείωση του qe (mg/g).

## 8. Βιβλιογραφία (References)


🕮 Abo-Elela SI, el-Dib MA. Color removal via adsorption on wood shaving. Sci.Tot.Envir. 1987; 66: 269.

🕮 Allen SJ, Gan Q, Matthews R, Johnson PA. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. Biores.Techn. 2003; 88: 143.

🕮 Annadurai G, Juang R-S, Lee D-J. Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 2002; B92: 263.

🕮 Batzias F.A., D.K. Sidiras, Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, J Hazard. Mater. 114(1-3) (2004) 167.

🕮 Batzias F.A., D.K. Sidiras, Optimal design of adsorption tower equipped with a novel packed biomass bed for colouring-processes-wastewater treatment, CHISA 2004, Proc. 16th Intern. Congress of Chem. & Process Eng., 22-26 August 2004, Prague, Czech Republic.

🕮 Batzias FA, Sidiras DK. Wastewater Treatment with Gold Recovery through Adsorption by Activated Carbon. Water Pollution IV: Modelling, Measuring and Prediction, Ed. Brebbia C.A., Series: Progress in Water Resources, WIT Press, Southampton, 2001; 3: 533.

🕮 Bohart GS, Adams EQ. Adsorption in columns. J.Chem.Soc. 1920; 42.

🕮 Carrillo F, Lis MJ, Valldeperas J. Sorption isotherms and behaviour of direct dyes on lyocel fibres. Dyes & Pigments. 2002; 53: 129.

🕮 Chubar A, Carvalho JR, Correia MJN. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004; 238: 51.

🕮 Chun L, Hongzhang C, Zuohu L. Adsorption of Cr(VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw. Proc.Biochem. 2003, in press.

🕮 Clark RM. Modeling TOC removal by GAC: The general logistic function. J. Am.Wat.Works Assoc. 1987; 79 (1): 33.

🕮 Crank G. The mathematics of diffusion. London, New York: Clarendon Press, 1993.

🕮 El-Shobaky GA, Youssef AM. Chemical activation of charcoals. Surface Techn. 1978; 7(3): 209.

Garg VK, Gupta R, Yadav A-B, Kumar R. Dye removal from aqueous solutions by adsorption on treated sawdust. Biores.Techn. 2003; 89: 121.

Hutchins RA. New method simplifies design of activated-carbon systems. Chem. Eng. 1973; 80 (19): 133.

Ibrahim NA, Hashem A, Abou-Shosha MH. Amination of wood sawdust for removing anionic dyes from aqueous solutions. Polym.-Plast.Techol.&Eng. 1997; 36(6): 963.

Jawaid MNA, Weber TW. Effect of mineral salts on adsorption and regeneration of activated carbon. Carbon. 1979; 17(2): 97.

Kannan N, Sundaram MM. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. Dyes & Pigments. 2001; 51: 25.

Low KS, Lee CK, Ng AY. Column study on the sorption of Cr(IV) using quaternized rice hall. Biores.Techn. 1999; 68: 205.

McKay G, Duri BA. Simplified model for the equilibrium adsorption of dyes from mixtures using activated carbon. Chem. Eng. &Proc. 1987; 22(3): 145.

Meshko V, Markovska L, Mincheva M, Rondrigues AE. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. Wat. Res. 2001; 35 (14): 3357.

Mohan SV, Rao NC, Karthikeyan J. Adsorption removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. J. Hazard. Mater. 2002; B90: 189.

Namasivayam C, Kumar MD, Begum RA. ‘Waste’ coir pith – a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. Biom.Bioenerg. 2001; 21: 477.

Namasivayam C, Radhika R, Suba S. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. Waste Management. 2001; 21: 381.

Nassar MM, Magdy YH. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. Chem. Eng. J. 1997; 66: 223.

Nassar MM. Intra-particle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch. Wat.Sci. & Techn. 1999; 40(7): 133.

Nigam P, Armour G, Banat IM, Singh D, Marchant R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. Biores.Techn. 2000; 72: 219.

Oulman CS. Logistic curve as a model for carbon bed design. J.Am.Wat. Works Assoc. 1980; 72(1): 50.

📖 Poots VJP, McKay G, Healy JJ. Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent. J. Wat. Poll. Contr. Fed. 1978; 50 (5): 926.

📖 Rajeshwarisivaraj, Sivakumar S, Senthilkumar P, Subburam V. Carbon from cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution. Biores.Techn. 2001; 80: 233.

📖 Robinson, T, Chandran, B, Naidu G-S, Nigam, P. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-bath and in a continuous flow, packed-bed, reactor. Biores.Techn. 2002; 85: 43.

📖 Robinson, T, Chandran, B, Nigam, P. Removal of dyes from a synthetic textile effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. Water Res. 2002; 36: 2824.

📖 Robinson, T, Chandran, B. Nigam, P. The effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. Biores.Techn., 2002; 85: 119.

📖 Saeman JF, Bubl JF, Harris EE., Quantitative saccharification of wood and cellulose. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1945; 17: 35.

📖 Segal L, Greely JJ, Martin AE, Conrad CM. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. Textile Res. J. 1959 ; 29: 786.

📖 Shukla A, Zhang Y-H, Dubey P, Margrave JL. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. J. Hazard. Mater. 2002; B95: 137.

📖 Somogyi M. Notes on Sugar Determination. J. Biol. Chem. 1952; 195: 19.

📖 Tappi Standards. Atlanta, Tappi Tests Methods, 1997.

📖 Trivedi HC, Patel VM, Patel RD. Adsorption of cellulose triacetate on calcium silicate. Eur. Polym. J. 1973 ; 9 : 525.

📖 Tsai WT, Chang CY, Lin MC, Chien SF, Sun HF, Hsieh MF. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by $ZnCl_2$ activation. Chemosphere. 2001; 45: 51.

📖 Van Vliet BM, Weber WJ. Comparative performance of synthetic adsorbents and activated carbon for specific compound removal from wastewaters. J. Water Poll. Contr. Fed. 1981; 53 (11): 1585.

📖 Walker GM, Weatherley LR. Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. Chem. Eng. J. 2001; 83: 201.

 Walker GM, Weatherley LR. COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies. Chem.Eng.J. 2001; 84: 125.

**Εξοπλισμός – Υλικά**

Προσροφητικά υλικά

Χρησιμοποιήθηκαν φύκια απροκατέργαστα, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^{o}$C+0min, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^{o}$C+10min, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^{o}$C+20min, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^{o}$C+30min, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^{o}$C+40min

Εξοπλισμός

I. 1000 ml διαλύματος 14,6 mg/ml methylene blue
II. ποτήρι ζέσεως 1000 ml
III. 1g φύκια απροκατέργαστα, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^{o}$C+0min, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^{o}$C+10min, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^{o}$C+20min, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^{o}$C+30min, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^{o}$C+40min
IV. αναδευτήρας
V. στατό με δοκιμαστικούς σωλήνες
VI. ογκομετρική φιάλη
VII. σιφώνιο 10 ml
VIII. φασματοφωτόμετρο UV/VIS
IX. «Καρουσέλ» 6 θέσεων και κυβέτες βάσης 1×1 cm μιας χρήσεως για VIS (ορατό φάσμα φωτός )
X. φίλτρα nylon 0,64 μm

**Πειραματική διαδικασία**

Τοποθετούμε 1000 ml δλμ methylene blue στο ποτήρι ζέσεως .

Ρίχνουμε 1 g άχυρο, και ανακατεύουμε με τον αναδευτήρα.

Κάθε 5 min (και για t=0) παίρνουμε δείγμα 10 ml από το δλμ με σιφώνι

Φιλτράρουμε αμέσως το δείγμα για να απομακρύνουμε το στερεό και το αποθηκεύουμε σε δοκιμαστικό σωλήνα

Αφού γεμίσουμε 5 δοκιμαστικούς σωλήνες παίρνουμε 3,5 ml από τον καθένα και γεμίζουμε 5 κυβέτες στο «Καρουσέλ» (η $1^{η}$ από τις 6 κυβέτες γεμίζεται με νερό απιονισμένο)

Μετράμε την ABS (απορρόφηση) σε κάθε δείγμα με το φασματοφωτόμετρο UV/VIS για μήκος κύματος $\lambda = 664\ nm$ για το methylene blue και αποθηκεύουμε τις τιμές.

Επαναλαμβάνουμε τις μετρήσεις και για τα 20 συνολικά δείγματα από μία έως δυο φορές για το καθένα

Αποθηκεύουμε και εκτυπώνουμε τις μετρήσεις

**Επεξεργασία των Πειραματικών Αποτελεσμάτων**

Για την κινητική της προσρόφησης της χρωστικής ουσίας methylene blue χρησιμοποιούμε την εξίσωση Lagegren (1898):

(1.1)

Όπου, $q$ και $q_t$ είναι το ποσό του μετάλλου που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (σε mg/g) για χρόνο ισορροπίας ($t \to \infty$) και χρόνο t, αντίστοιχα. Το k είναι μια σταθερά πρώτης τάξης (σε $min^{-1}$). Η εξίσωση Lagegren μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

(1.2)

Όπου, τα C, Co και Ce είναι οι συγκεντρώσεις του methylene blue στον όγκο του διαλύματος σε χρόνο t, μηδέν και $t \to \infty$, αντίστοιχα. Το m είναι η μάζα του χρησιμοποιούμενου μετάλλου σε (g). Με επιπλέον τροποποιήσεις η εξίσωση (3.1.2) γίνεται:

(1.3)

Λογαριθμίζοντας την (1.3), παίρνουμε:

(1.4)

Για τη συγκέντρωση Ce υποθέτονται τιμές από το 0 ως την μικρότερη ακέραια τιμή της συγκέντρωσης C. Έτσι, για κάθε τιμή του $C_\infty$ υπολογίζεται το
y=ln(C-Ce) και σχεδιάζεται το διάγραμμά του συναρτήσει του χρόνου t (min).

Στην συνέχεια μετά την προσθήκη της γραμμής τάσης λαμβάνεται η εξίσωσή της, που είναι της μορφής $y = a + b \cdot x$ όπου y=ln(C-Ce) και x ο χρόνος t.

Σε αντιστοιχία με την (1.4) έχουμε ότι k=-b και

Στην συνέχεια για τις τιμές του $C_0$, k και Ce που βρέθηκαν, γίνεται υπολογισμός της θεωρητικής τιμής της συγκέντρωσης:

(1.5)

Τέλος υπολογίζεται το τυπικό σφάλμα απόκλισης με τη βοήθεια του εξής τύπου:

$$s = \sqrt{\frac{\sum\left(C - C_{\theta\varepsilon\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\acute{o}}\right)^2}{n - p}} \qquad (1.6)$$

Όπου, n οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν (n=20) και p οι παράμετροι (p=3, δηλ. a, b, Ce). Για τις διάφορες τιμές Ce υπολογίζονται οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις s. Για την μικρότερη τιμή του s (αυτή που πλησιάζει περισσότερο το 0) θα έχουμε και την βέλτιστη τιμή του Ce, $C_0$ και k. Για αυτές τις τιμές γίνεται υπολογισμός του $C_{\theta\varepsilon\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\acute{o}}$ και σχεδιάζεται η γραφική παράσταση αυτού συναρτήσει του χρόνου.

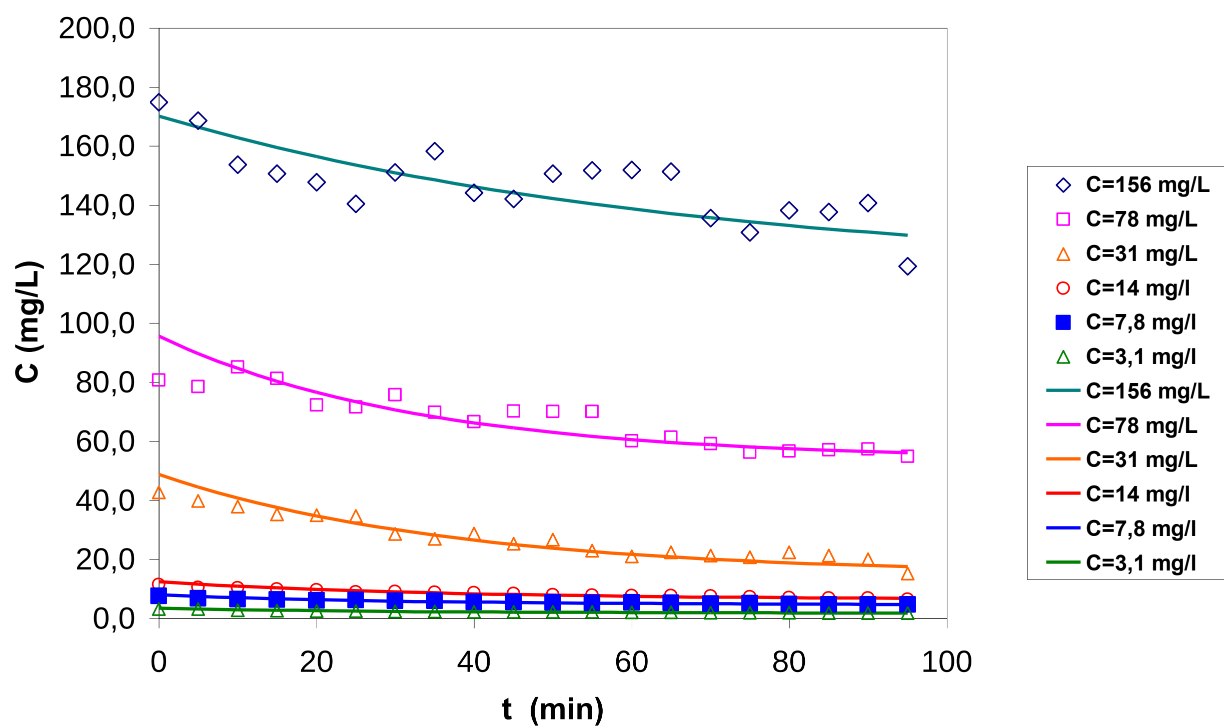
**Παρουσίαση Αποτελεσμάτων**

**Methylene Blue, 1g φύκι**

**Πινάκας 1**: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε 1g φύκι.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 174,9 | 80,7 | 42,7 | 11,5 | 7,6 | 3,2 | 170,2 | 95,6 | 48,8 | 12,5 | 8,0 | 3,4 |
| **5** | 168,7 | 78,5 | 39,8 | 10,6 | 6,8 | 3,2 | 166,4 | 89,7 | 44,5 | 11,7 | 7,5 | 3,2 |
| **10** | 153,7 | 85,2 | 37,8 | 10,4 | 6,5 | 2,7 | 162,8 | 84,7 | 40,8 | 11,0 | 7,1 | 3,0 |
| **15** | 150,7 | 81,3 | 35,2 | 9,9 | 6,3 | 2,6 | 159,5 | 80,3 | 37,6 | 10,4 | 6,7 | 2,8 |
| **20** | 147,8 | 72,3 | 35,0 | 9,7 | 6,1 | 2,5 | 156,5 | 76,6 | 34,7 | 9,8 | 6,4 | 2,6 |
| **25** | 140,4 | 71,6 | 34,6 | 9,1 | 6,2 | 2,4 | 153,6 | 73,4 | 32,3 | 9,4 | 6,1 | 2,5 |
| **30** | 151,1 | 75,7 | 28,6 | 9,1 | 5,9 | 2,3 | 151,0 | 70,6 | 30,1 | 9,0 | 5,9 | 2,4 |
| **35** | 158,2 | 69,8 | 27,0 | 8,9 | 5,9 | 2,3 | 148,5 | 68,3 | 28,2 | 8,6 | 5,7 | 2,3 |
| **40** | 144,2 | 66,6 | 28,7 | 8,7 | 5,5 | 2,2 | 146,3 | 66,2 | 26,5 | 8,4 | 5,5 | 2,2 |
| **45** | 142,1 | 70,2 | 25,3 | 8,4 | 5,5 | 2,2 | 144,2 | 64,5 | 25,1 | 8,1 | 5,4 | 2,1 |
| **50** | 150,6 | 70,0 | 26,7 | 8,1 | 5,4 | 2,2 | 142,2 | 63,0 | 23,8 | 7,9 | 5,2 | 2,1 |
| **55** | 151,8 | 70,1 | 22,9 | 7,9 | 5,3 | 2,2 | 140,4 | 61,7 | 22,7 | 7,7 | 5,1 | 2,0 |
| **60** | 152,0 | 60,2 | 21,0 | 7,7 | 5,4 | 2,1 | 138,7 | 60,6 | 21,7 | 7,5 | 5,1 | 2,0 |
| **65** | 151,4 | 61,4 | 22,4 | 7,7 | 5,2 | 2,0 | 137,1 | 59,6 | 20,8 | 7,4 | 5,0 | 1,9 |
| **70** | 135,6 | 59,1 | 21,3 | 7,6 | 5,0 | 1,9 | 135,7 | 58,8 | 20,1 | 7,2 | 4,9 | 1,9 |
| **75** | 130,7 | 56,3 | 20,7 | 7,3 | 5,1 | 2,0 | 134,3 | 58,1 | 19,4 | 7,1 | 4,9 | 1,9 |
| **80** | 138,3 | 56,7 | 22,4 | 7,1 | 4,8 | 1,9 | 133,1 | 57,5 | 18,9 | 7,0 | 4,8 | 1,9 |
| **85** | 137,6 | 57,0 | 21,2 | 6,9 | 4,7 | 1,8 | 131,9 | 57,0 | 18,4 | 7,0 | 4,8 | 1,8 |
| **90** | 140,8 | 57,4 | 20,1 | 6,9 | 4,7 | 1,8 | 130,8 | 56,5 | 17,9 | 6,9 | 4,8 | 1,8 |
| **95** | 119,3 | 54,9 | 15,1 | 6,5 | 4,7 | 1,8 | 129,8 | 56,2 | 17,5 | 6,8 | 4,7 | 1,8 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 116,9 | 53,8 | 14,8 | 6,4 | 4,6 | 1,7 |
| **Co** | 170,2 | 95,6 | 48,8 | 12,5 | 8,0 | 3,4 |
| **k** | 0,0149 | 0,0303 | 0,0267 | 0,0285 | 0,0332 | 0,0324 |
| **sum** | 1403,15 | 562,404 | 134,127 | 3,6864 | 1,63474 | 0,26156 |
| **n-p** | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| **s** | 8,82908 | 5,58969 | 2,72974 | 0,45255 | 0,30136 | 0,12055 |

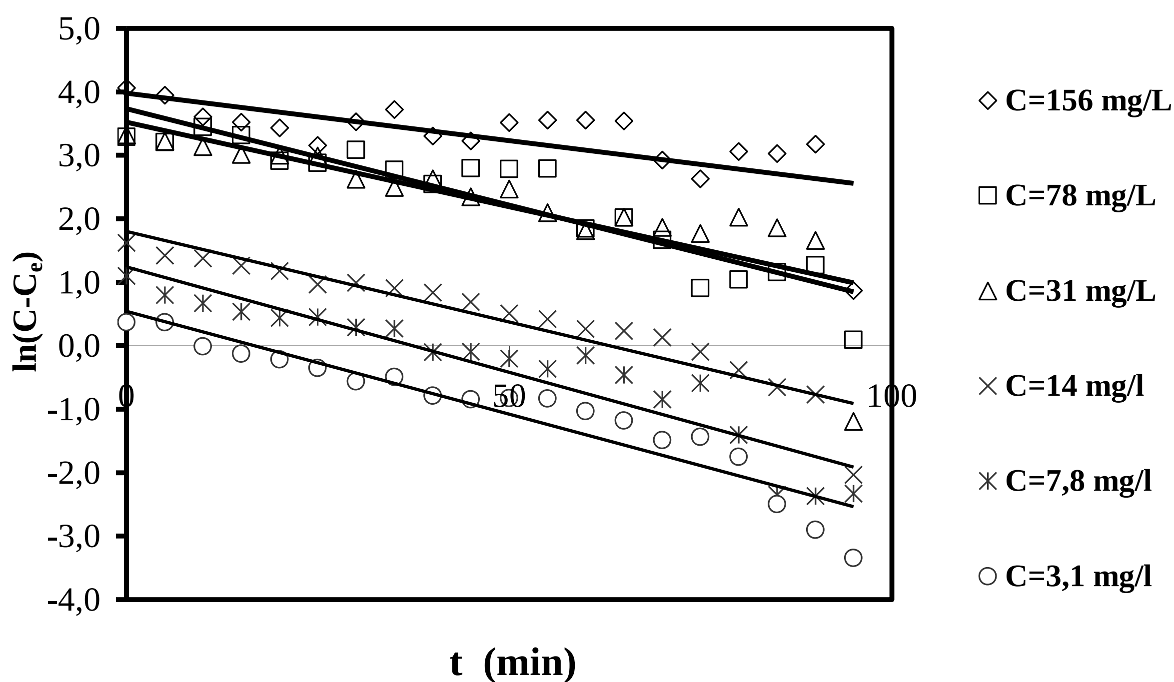



**Γραφική 1 :** Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από 1g φύκι όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

**Πίνακας 2:** Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε 1g φύκι.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 4,06072 | 3,29228 | 3,32579 | 1,61906 | 1,10125 | 0,36667 |
| **5** | 3,94689 | 3,20532 | 3,21763 | 1,42099 | 0,79864 | 0,36667 |
| **10** | 3,60615 | 3,44455 | 3,13573 | 1,37517 | 0,66875 | -0,01383 |
| **15** | 3,52093 | 3,31411 | 3,01512 | 1,25979 | 0,5379 | -0,12908 |
| **20** | 3,42945 | 2,91493 | 3,00475 | 1,1789 | 0,44011 | -0,21559 |
| **25** | 3,15859 | 2,87759 | 2,98634 | 0,96772 | 0,45096 | -0,35237 |
| **30** | 3,53131 | 3,08685 | 2,62263 | 0,98987 | 0,293 | -0,5657 |
| **35** | 3,72227 | 2,76831 | 2,49758 | 0,91094 | 0,27412 | -0,49058 |
| **40** | 3,30582 | 2,54456 | 2,63009 | 0,83867 | -0,10147 | -0,79096 |
| **45** | 3,22852 | 2,79677 | 2,34594 | 0,69042 | -0,09242 | -0,84551 |
| **50** | 3,51808 | 2,78515 | 2,47198 | 0,50874 | -0,20166 | -0,827 |
| **55** | 3,55275 | 2,79015 | 2,09392 | 0,41732 | -0,36136 | -0,8316 |
| **60** | 3,55737 | 1,84806 | 1,81492 | 0,26324 | -0,15273 | -1,02937 |
| **65** | 3,54161 | 2,02006 | 2,02344 | 0,23649 | -0,46297 | -1,18005 |
| **70** | 2,92765 | 1,66614 | 1,8663 | 0,12932 | -0,84864 | -1,4894 |
| **75** | 2,62804 | 0,90726 | 1,76937 | -0,09208 | -0,59051 | -1,43777 |
| **80** | 3,06181 | 1,03998 | 2,02344 | -0,3822 | -1,40478 | -1,74984 |
| **85** | 3,03049 | 1,16139 | 1,85856 | -0,65212 | -2,34808 | -2,49366 |
| **90** | 3,17266 | 1,26966 | 1,6577 | -0,76635 | -2,36949 | -2,90169 |
| **95** | 0,86942 | 0,09389 | -1,19502 | -2,03257 | -2,32712 | -3,34715 |

| **Ce** | 116,89 | 53,8237 | 14,8322 | 6,41892 | 4,58288 | 1,72403 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Co** | 170,1823 | 95,6241 | 48,7585 | 12,4675 | 8,04781 | 3,43836 |
| **ln(Co-Ce)** | 3,9758 | 3,7329 | 3,5242 | 1,7998 | 1,2427 | 0,5390 |
| **k** | 0,0149 | 0,0303 | 0,0267 | 0,0285 | 0,0332 | 0,0324 |
| **R** | -0,6675 | -0,9246 | -0,8089 | -0,9389 | -0,9363 | -0,9458 |
| **R^2** | 0,4455 | 0,8549 | 0,6544 | 0,8815 | 0,8767 | 0,8945 |

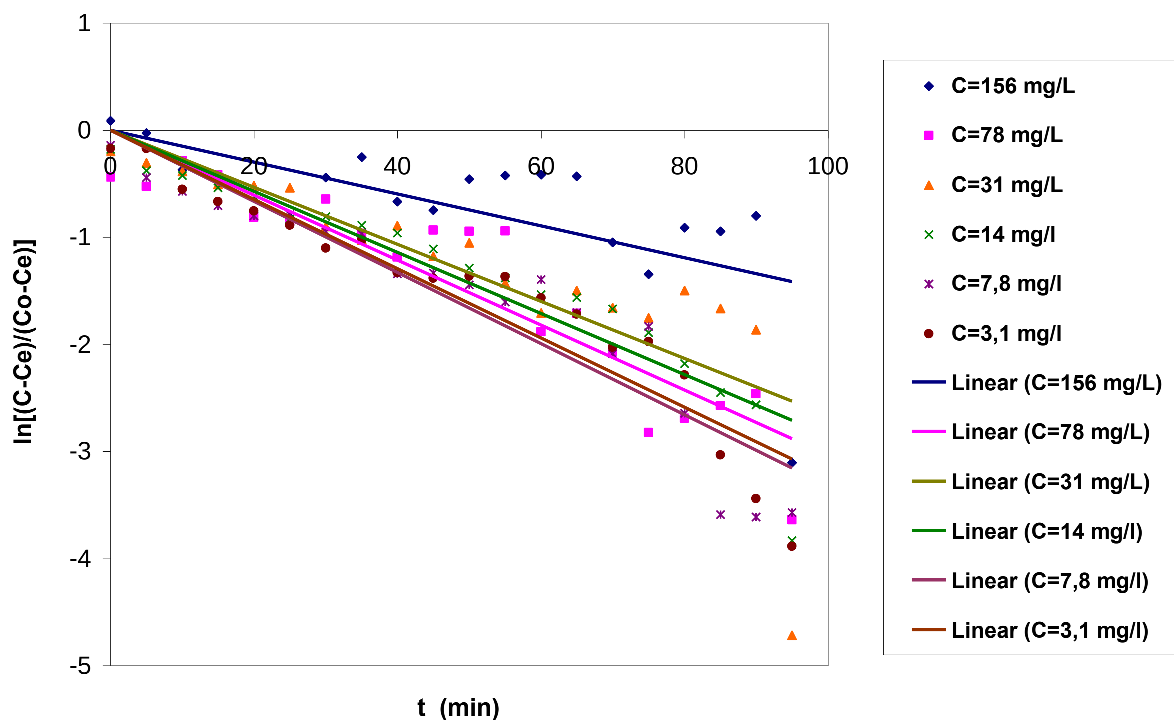



**Γραφική 2:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$, ln(C- $C_e$), συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g φύκι.

**Πίνακας 3:** Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g φύκι.

| **t (min)** | **C=156 mg/L** | **C=78 mg/L** | **C=31 mg/L** | **C=14 mg/l** | **C=7,8 mg/l** | **C=3,1 mg/l** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 0,08493 | -0,44062 | -0,1984 | -0,18075 | -0,14145 | -0,17235 |
| **5** | -0,02889 | -0,52759 | -0,30656 | -0,37883 | -0,44405 | -0,17235 |
| **10** | -0,36963 | -0,28836 | -0,38846 | -0,42465 | -0,57394 | -0,55285 |
| **15** | -0,45486 | -0,41879 | -0,50907 | -0,54003 | -0,7048 | -0,6681 |
| **20** | -0,54633 | -0,81797 | -0,51944 | -0,62091 | -0,80258 | -0,75461 |
| **25** | -0,8172 | -0,85532 | -0,53785 | -0,83209 | -0,79173 | -0,89139 |
| **30** | -0,44447 | -0,64606 | -0,90156 | -0,80994 | -0,94969 | -1,10472 |
| **35** | -0,25351 | -0,9646 | -1,02661 | -0,88888 | -0,96858 | -1,0296 |
| **40** | -0,66996 | -1,18834 | -0,8941 | -0,96115 | -1,34417 | -1,32998 |
| **45** | -0,74727 | -0,93613 | -1,17825 | -1,10939 | -1,33511 | -1,38453 |
| **50** | -0,4577 | -0,94776 | -1,05221 | -1,29108 | -1,44435 | -1,36602 |
| **55** | -0,42303 | -0,94276 | -1,43027 | -1,3825 | -1,60405 | -1,37062 |
| **60** | -0,41842 | -1,88485 | -1,70927 | -1,53658 | -1,39542 | -1,56839 |
| **65** | -0,43417 | -1,71284 | -1,50075 | -1,56333 | -1,70566 | -1,71907 |
| **70** | -1,04813 | -2,06676 | -1,65789 | -1,6705 | -2,09134 | -2,02842 |
| **75** | -1,34774 | -2,82564 | -1,75482 | -1,8919 | -1,8332 | -1,97679 |
| **80** | -0,91397 | -2,69292 | -1,50075 | -2,18202 | -2,64747 | -2,28886 |
| **85** | -0,94529 | -2,57151 | -1,66563 | -2,45193 | -3,59077 | -3,03268 |
| **90** | -0,80312 | -2,46325 | -1,86649 | -2,56616 | -3,61219 | -3,44071 |
| **95** | -3,10637 | -3,63901 | -4,71921 | -3,83239 | -3,56981 | -3,88617 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 116,89 | 53,8237 | 14,8322 | 6,41892 | 4,58288 | 1,72403 |
| **Co** | 170,182 | 95,6241 | 48,7585 | 12,4675 | 8,04781 | 3,43836 |
| **k** | 0,0149 | 0,0303 | 0,0267 | 0,0285 | 0,0332 | 0,0324 |



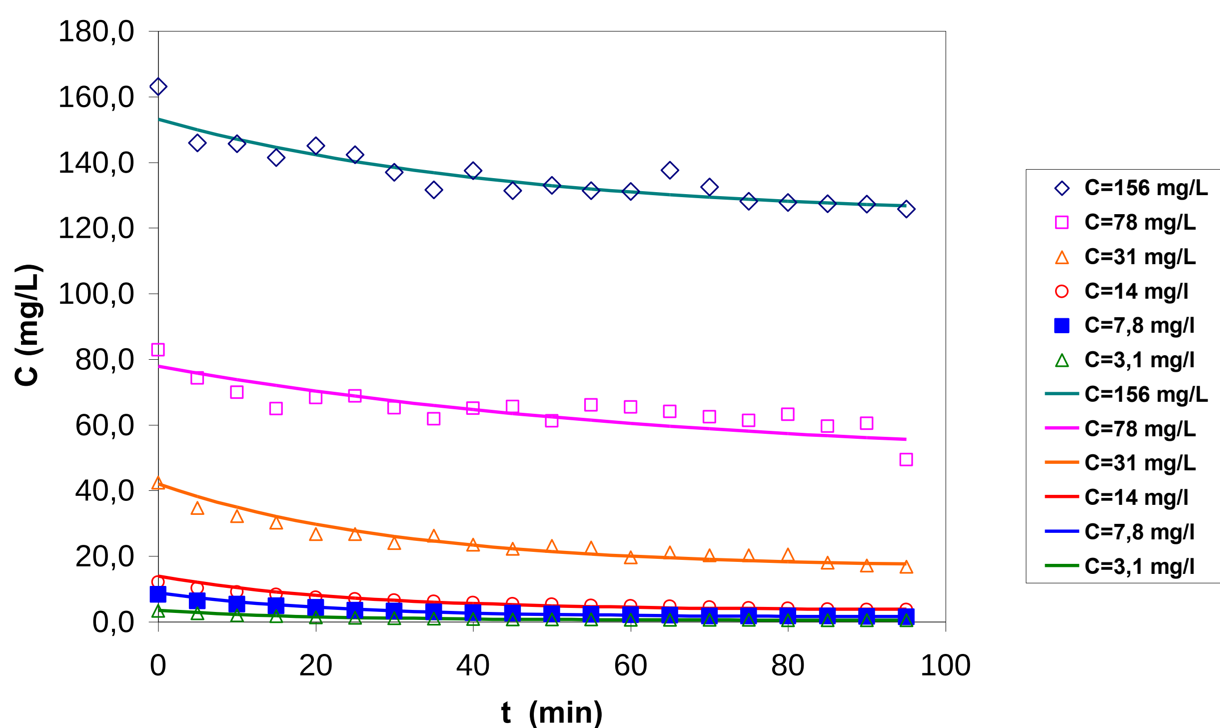

**Γραφική 3:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$).

**Methylene Blue, 1g πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^0$C+0min**

**Πινάκας 4**: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^0$C+0min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 163,1 | 82,8 | 42,5 | 12,0 | 8,3 | 3,4 | 153,1 | 77,9 | 42,1 | 14,0 | 8,9 | 3,5 |
| **5** | 145,9 | 74,2 | 34,6 | 10,2 | 6,4 | 2,6 | 149,9 | 75,8 | 38,2 | 12,0 | 7,4 | 2,8 |
| **10** | 145,7 | 69,9 | 32,3 | 9,1 | 5,3 | 2,0 | 147,1 | 73,8 | 34,9 | 10,4 | 6,1 | 2,3 |
| **15** | 141,5 | 64,9 | 30,2 | 8,3 | 4,9 | 1,7 | 144,5 | 72,0 | 32,1 | 9,1 | 5,2 | 1,9 |
| **20** | 145,1 | 68,3 | 26,7 | 7,5 | 4,3 | 1,4 | 142,2 | 70,3 | 29,7 | 8,1 | 4,4 | 1,5 |
| **25** | 142,3 | 68,8 | 26,8 | 7,0 | 3,5 | 1,2 | 140,2 | 68,7 | 27,7 | 7,2 | 3,8 | 1,3 |
| **30** | 137,0 | 65,2 | 24,0 | 6,6 | 3,3 | 1,1 | 138,4 | 67,3 | 26,0 | 6,6 | 3,3 | 1,1 |
| **35** | 131,6 | 61,8 | 26,2 | 6,2 | 3,0 | 1,0 | 136,8 | 65,9 | 24,6 | 6,0 | 3,0 | 1,0 |
| **40** | 137,4 | 65,1 | 23,5 | 5,9 | 2,7 | 0,9 | 135,3 | 64,7 | 23,3 | 5,5 | 2,7 | 0,9 |
| **45** | 131,4 | 65,6 | 22,3 | 5,5 | 2,6 | 0,8 | 134,0 | 63,5 | 22,3 | 5,2 | 2,4 | 0,8 |
| **50** | 133,0 | 61,2 | 23,1 | 5,4 | 2,3 | 0,8 | 132,9 | 62,4 | 21,4 | 4,9 | 2,2 | 0,7 |
| **55** | 131,4 | 66,1 | 22,7 | 4,9 | 2,2 | 0,7 | 131,9 | 61,4 | 20,7 | 4,6 | 2,1 | 0,7 |
| **60** | 131,1 | 65,4 | 19,6 | 4,8 | 2,2 | 0,7 | 130,9 | 60,5 | 20,0 | 4,4 | 1,9 | 0,6 |
| **65** | 137,6 | 64,1 | 21,1 | 4,7 | 2,0 | 0,6 | 130,1 | 59,6 | 19,5 | 4,3 | 1,9 | 0,6 |
| **70** | 132,5 | 62,4 | 20,2 | 4,4 | 1,8 | 0,6 | 129,4 | 58,8 | 19,0 | 4,2 | 1,8 | 0,6 |
| **75** | 128,1 | 61,4 | 20,3 | 4,2 | 1,8 | 0,6 | 128,7 | 58,1 | 18,7 | 4,1 | 1,7 | 0,6 |
| **80** | 127,7 | 63,2 | 20,5 | 4,1 | 1,7 | 0,5 | 128,2 | 57,4 | 18,3 | 4,0 | 1,7 | 0,5 |
| **85** | 127,4 | 59,6 | 18,1 | 3,8 | 1,7 | 0,5 | 127,6 | 56,7 | 18,0 | 3,9 | 1,6 | 0,5 |
| **90** | 127,2 | 60,5 | 17,1 | 3,8 | 1,6 | 0,5 | 127,2 | 56,1 | 17,8 | 3,9 | 1,6 | 0,5 |
| **95** | 125,8 | 49,4 | 16,8 | 3,7 | 1,5 | 0,5 | 126,7 | 55,6 | 17,6 | 3,8 | 1,6 | 0,5 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 123,3 | 48,4 | 16,5 | 3,6 | 1,5 | 0,5 |
| **Co** | 153,1 | 77,9 | 42,1 | 14,0 | 8,9 | 3,5 |
| **k** | 0,0227 | 0,0149 | 0,0329 | 0,0420 | 0,0462 | 0,0533 |
| **sum** | 247,158 | 312,517 | 59,6646 | 10,8118 | 2,4093 | 0,18491 |
| **n-p** | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| **s** | 3,70554 | 4,16678 | 1,82063 | 0,77502 | 0,36586 | 0,10135 |

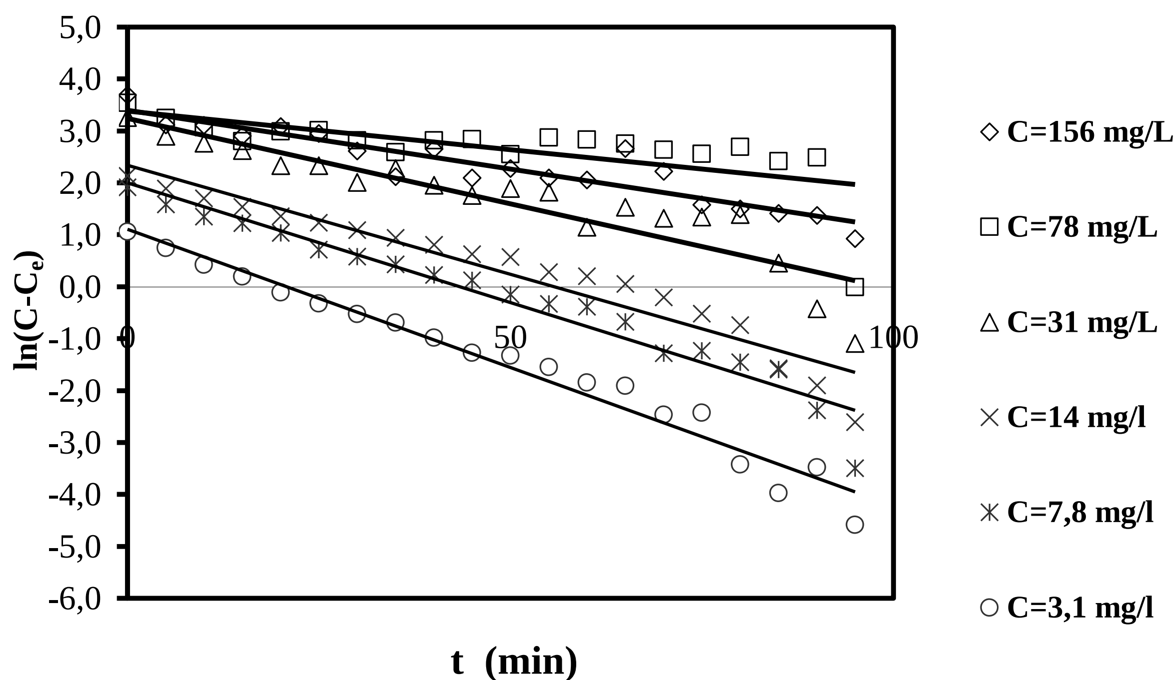



**Γραφική 4:** Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^{0}$C+0min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

**Πίνακας 5:** Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+0min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 3,6851 | 3,5382 | 3,25738 | 2,13155 | 1,91743 | 1,06152 |
| **5** | 3,11765 | 3,24999 | 2,89926 | 1,8917 | 1,58464 | 0,74258 |
| **10** | 3,10794 | 3,06758 | 2,75857 | 1,69899 | 1,34772 | 0,42118 |
| **15** | 2,90229 | 2,8039 | 2,6209 | 1,53904 | 1,22407 | 0,19746 |
| **20** | 3,0826 | 2,98901 | 2,32674 | 1,35884 | 1,0339 | -0,11344 |
| **25** | 2,94817 | 3,01589 | 2,33173 | 1,2277 | 0,71107 | -0,31987 |
| **30** | 2,61703 | 2,81694 | 2,01123 | 1,08635 | 0,58024 | -0,5302 |
| **35** | 2,12028 | 2,59285 | 2,27818 | 0,94047 | 0,43094 | -0,69143 |
| **40** | 2,6492 | 2,8137 | 1,95208 | 0,8063 | 0,22682 | -0,98386 |
| **45** | 2,09552 | 2,84267 | 1,75553 | 0,62347 | 0,12133 | -1,27448 |
| **50** | 2,27879 | 2,54727 | 1,88936 | 0,57275 | -0,14813 | -1,32733 |
| **55** | 2,09194 | 2,87052 | 1,82258 | 0,27988 | -0,32922 | -1,54514 |
| **60** | 2,05538 | 2,82981 | 1,14736 | 0,20097 | -0,38958 | -1,84341 |
| **65** | 2,65971 | 2,75345 | 1,52879 | 0,05402 | -0,67464 | -1,91264 |
| **70** | 2,21698 | 2,63839 | 1,31998 | -0,2024 | -1,28311 | -2,47008 |
| **75** | 1,57559 | 2,55991 | 1,33965 | -0,51705 | -1,23445 | -2,42968 |
| **80** | 1,49521 | 2,693 | 1,3903 | -0,73623 | -1,45326 | -3,42526 |
| **85** | 1,40794 | 2,41608 | 0,45599 | -1,57235 | -1,59787 | -3,97643 |
| **90** | 1,37227 | 2,48833 | -0,42796 | -1,90527 | -2,3794 | -3,47974 |
| **95** | 0,9226 | -0,01174 | -1,08939 | -2,60678 | -3,4984 | -4,58988 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 123,276 | 48,4279 | 16,4847 | 3,61483 | 1,48204 | 0,49755 |
| **Co** | 153,1199 | 77,9088 | 42,076 | 13,9804 | 8,88869 | 3,51869 |
| **ln(Co-Ce)** | 3,3960 | 3,3837 | 3,2423 | 2,3385 | 2,0024 | 1,1056 |
| **k** | 0,0227 | 0,0149 | 0,0329 | 0,0420 | 0,0462 | 0,0533 |
| **R** | -0,9287 | -0,6422 | -0,9108 | -0,9622 | -0,9732 | -0,9841 |
| **R^2** | 0,8624 | 0,4124 | 0,8295 | 0,9259 | 0,9471 | 0,9684 |

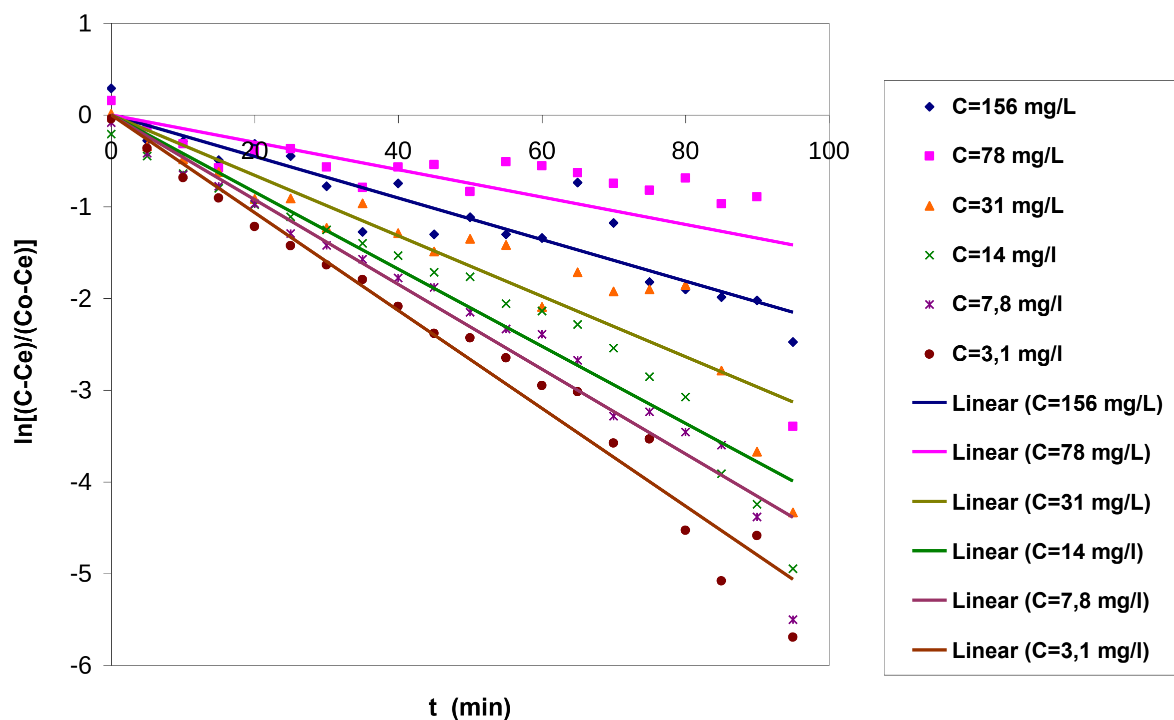



**Γραφική 5:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$, ln(C- $C_e$), συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+0min.

**Πίνακας 6:** Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+0min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 0,28911 | 0,15446 | 0,01513 | -0,20694 | -0,08494 | -0,04412 |
| **5** | -0,27834 | -0,13375 | -0,343 | -0,44679 | -0,41774 | -0,36306 |
| **10** | -0,28805 | -0,31616 | -0,48368 | -0,6395 | -0,65466 | -0,68445 |
| **15** | -0,4937 | -0,57984 | -0,62135 | -0,79945 | -0,77831 | -0,90818 |
| **20** | -0,31339 | -0,39473 | -0,91551 | -0,97965 | -0,96848 | -1,21907 |
| **25** | -0,44782 | -0,36785 | -0,91053 | -1,11079 | -1,29131 | -1,4255 |
| **30** | -0,77895 | -0,5668 | -1,23102 | -1,25213 | -1,42214 | -1,63583 |
| **35** | -1,2757 | -0,79089 | -0,96408 | -1,39802 | -1,57144 | -1,79707 |
| **40** | -0,74679 | -0,57005 | -1,29017 | -1,53219 | -1,77556 | -2,08949 |
| **45** | -1,30046 | -0,54107 | -1,48673 | -1,71501 | -1,88105 | -2,38012 |
| **50** | -1,1172 | -0,83647 | -1,3529 | -1,76574 | -2,15051 | -2,43297 |
| **55** | -1,30405 | -0,51322 | -1,41967 | -2,05861 | -2,3316 | -2,65077 |
| **60** | -1,34061 | -0,55394 | -2,0949 | -2,13751 | -2,39195 | -2,94904 |
| **65** | -0,73628 | -0,6303 | -1,71347 | -2,28447 | -2,67702 | -3,01827 |
| **70** | -1,17901 | -0,74535 | -1,92227 | -2,54089 | -3,28548 | -3,57572 |
| **75** | -1,8204 | -0,82383 | -1,90261 | -2,85553 | -3,23683 | -3,53531 |
| **80** | -1,90077 | -0,69074 | -1,85195 | -3,07472 | -3,45564 | -4,53089 |
| **85** | -1,98805 | -0,96766 | -2,78627 | -3,91084 | -3,60024 | -5,08206 |
| **90** | -2,02372 | -0,89542 | -3,67022 | -4,24376 | -4,38178 | -4,58538 |
| **95** | -2,47338 | -3,39549 | -4,33164 | -4,94526 | -5,50078 | -5,69552 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 123,276 | 48,4279 | 16,4847 | 3,61483 | 1,48204 | 0,49755 |
| **Co** | 153,12 | 77,9088 | 42,076 | 13,9804 | 8,88869 | 3,51869 |
| **k** | 0,0227 | 0,0149 | 0,0329 | 0,0420 | 0,0462 | 0,0533 |




**Γραφική 6:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$).

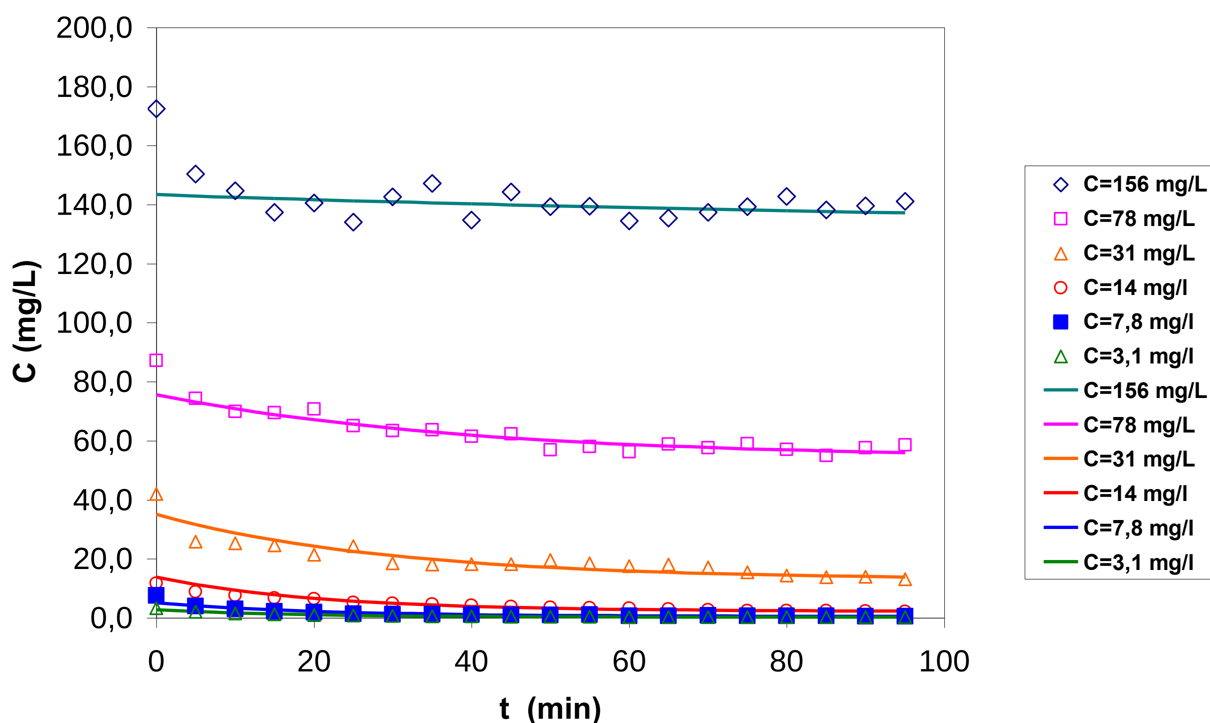
**Methylene Blue, 1g πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+10min**

**Πινάκας 7**: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+10min.

| **t in)** | **C=156 mg/L** | **C=78 mg/L** | **C=31 mg/L** | **C=14 mg/l** | **C=7,8 mg/l** | **C=3,1 mg/l** | **C=156 mg/L** | **C=78 mg/L** | **C=31 mg/L** | **C=14 mg/l** | **C=7,8 mg/l** | **C=3,1 mg/l** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 172,5 | 87,1 | 42,0 | 11,8 | 7,6 | 3,4 | 143,4 | 75,6 | 35,0 | 13,8 | 5,1 | 2,8 |
| **5** | 150,4 | 74,4 | 25,8 | 8,9 | 4,0 | 2,1 | 143,0 | 73,1 | 31,7 | 11,3 | 4,1 | 2,2 |
| **10** | 144,7 | 69,9 | 25,3 | 7,5 | 3,1 | 1,6 | 142,5 | 70,9 | 28,8 | 9,4 | 3,3 | 1,7 |
| **15** | 137,4 | 69,5 | 24,6 | 6,8 | 2,2 | 1,3 | 142,1 | 68,9 | 26,4 | 7,9 | 2,7 | 1,4 |
| **20** | 140,6 | 70,7 | 21,5 | 6,5 | 1,9 | 1,0 | 141,7 | 67,1 | 24,3 | 6,7 | 2,2 | 1,1 |
| **25** | 134,1 | 65,1 | 24,4 | 5,3 | 1,4 | 0,8 | 141,3 | 65,6 | 22,6 | 5,7 | 1,8 | 0,9 |
| **30** | 142,7 | 63,4 | 18,5 | 5,0 | 1,2 | 0,7 | 140,9 | 64,2 | 21,1 | 5,0 | 1,6 | 0,7 |
| **35** | 147,2 | 63,7 | 18,2 | 4,7 | 1,2 | 0,6 | 140,6 | 63,0 | 19,9 | 4,4 | 1,3 | 0,6 |
| **40** | 134,7 | 61,5 | 18,2 | 4,4 | 1,1 | 0,5 | 140,2 | 62,0 | 18,8 | 3,9 | 1,1 | 0,5 |
| **45** | 144,3 | 62,3 | 18,3 | 3,9 | 1,0 | 0,5 | 139,9 | 61,0 | 17,9 | 3,6 | 1,0 | 0,4 |
| **50** | 139,3 | 56,9 | 19,6 | 3,6 | 1,0 | 0,5 | 139,6 | 60,2 | 17,1 | 3,3 | 0,9 | 0,4 |
| **55** | 139,5 | 58,1 | 18,5 | 3,5 | 1,2 | 0,4 | 139,3 | 59,5 | 16,5 | 3,0 | 0,8 | 0,4 |
| **60** | 134,5 | 56,3 | 17,6 | 3,3 | 0,7 | 0,3 | 139,0 | 58,8 | 15,9 | 2,9 | 0,7 | 0,3 |
| **65** | 135,5 | 58,8 | 18,1 | 3,0 | 0,7 | 0,3 | 138,7 | 58,2 | 15,5 | 2,7 | 0,7 | 0,3 |
| **70** | 137,4 | 57,6 | 17,2 | 2,7 | 0,8 | 0,2 | 138,4 | 57,7 | 15,1 | 2,6 | 0,6 | 0,3 |
| **75** | 139,3 | 59,1 | 15,4 | 2,5 | 0,6 | 0,3 | 138,2 | 57,3 | 14,8 | 2,5 | 0,6 | 0,3 |
| **80** | 142,7 | 57,0 | 14,4 | 2,5 | 0,7 | 0,3 | 137,9 | 56,9 | 14,5 | 2,5 | 0,6 | 0,3 |
| **85** | 138,2 | 55,0 | 13,8 | 2,4 | 0,6 | 0,3 | 137,7 | 56,5 | 14,2 | 2,4 | 0,6 | 0,3 |
| **90** | 139,7 | 57,6 | 14,0 | 2,3 | 0,5 | 0,3 | 137,4 | 56,2 | 14,0 | 2,4 | 0,6 | 0,2 |

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **95** | 141,2 | 58,7 | 13,2 | 2,3 | 0,5 | 0,2 | 137,2 | 56,0 | 13,9 | 2,3 | 0,5 | 0,2 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 131,4 | 53,9 | 12,9 | 2,2 | 0,5 | 0,2 |
| **Co** | 143,4 | 75,6 | 35,0 | 13,8 | 5,1 | 2,8 |
| **k** | 0,0077 | 0,0247 | 0,0332 | 0,0479 | 0,0496 | 0,0541 |
| **sum** | 1154,4 | 185,887 | 145,602 | 15,9935 | 7,17942 | 0,41266 |
| **n-p** | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| **s** | 8,00833 | 3,21357 | 2,84412 | 0,94262 | 0,63155 | 0,15141 |

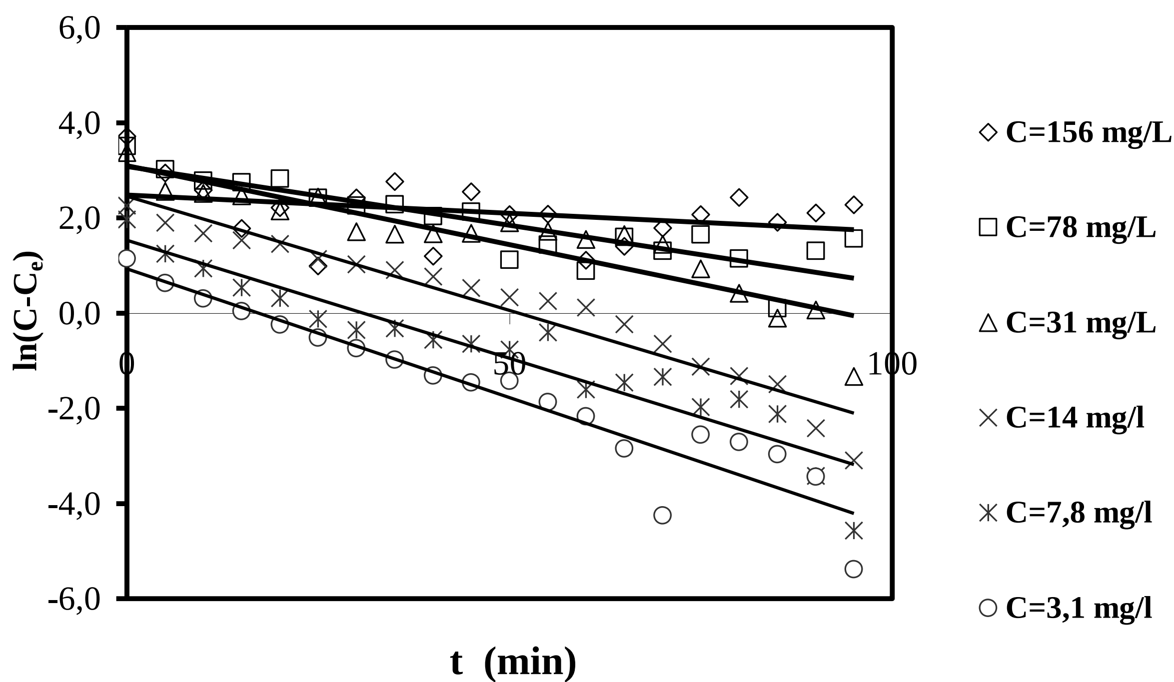



**Γραφική 7:** Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+10min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

**Πίνακας 8:** Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^0$C+10min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 3,71463 | 3,50471 | 3,37127 | 2,25989 | 1,96274 | 1,14387 |
| **5** | 2,94134 | 3,02192 | 2,55618 | 1,89463 | 1,24367 | 0,63033 |
| **10** | 2,58112 | 2,77683 | 2,51381 | 1,67399 | 0,93979 | 0,30125 |
| **15** | 1,77734 | 2,74779 | 2,45889 | 1,5306 | 0,53744 | 0,04165 |
| **20** | 2,21208 | 2,82451 | 2,14566 | 1,44892 | 0,30901 | -0,24035 |
| **25** | 0,98677 | 2,41793 | 2,43919 | 1,13451 | -0,1251 | -0,51543 |
| **30** | 2,4194 | 2,25589 | 1,71028 | 1,02383 | -0,35563 | -0,7405 |
| **35** | 2,75814 | 2,28387 | 1,6557 | 0,90327 | -0,31839 | -0,98207 |
| **40** | 1,19438 | 2,03093 | 1,66962 | 0,7636 | -0,55762 | -1,31332 |
| **45** | 2,55019 | 2,129 | 1,67879 | 0,52749 | -0,64621 | -1,45638 |
| **50** | 2,06619 | 1,11406 | 1,90008 | 0,3312 | -0,7625 | -1,4276 |
| **55** | 2,08135 | 1,43751 | 1,71911 | 0,25399 | -0,4055 | -1,87184 |
| **60** | 1,11055 | 0,88564 | 1,54229 | 0,11211 | -1,603 | -2,17217 |
| **65** | 1,39639 | 1,59756 | 1,64632 | -0,2336 | -1,46253 | -2,84638 |
| **70** | 1,78489 | 1,30727 | 1,44394 | -0,64657 | -1,33884 | -4,25063 |
| **75** | 2,06619 | 1,64569 | 0,92546 | -1,12272 | -1,97139 | -2,5551 |
| **80** | 2,42484 | 1,14467 | 0,41814 | -1,32135 | -1,80791 | -2,71475 |
| **85** | 1,9054 | 0,09488 | -0,10352 | -1,49448 | -2,12107 | -2,96553 |
| **90** | 2,10554 | 1,30727 | 0,06541 | -2,4158 | -3,41882 | -3,44087 |
| **95** | 2,27335 | 1,56414 | -1,33278 | -3,10031 | -4,57309 | -5,38326 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 131,445 | 53,8767 | 12,9234 | 2,20673 | 0,50597 | 0,22505 |
| **Co** | 143,4035 | 75,6183 | 35,0424 | 13,8105 | 5,12944 | 2,75892 |
| **ln(Co-Ce)** | 2,4815 | 3,0792 | 3,0964 | 2,4513 | 1,5311 | 0,9297 |
| **k** | 0,0077 | 0,0247 | 0,0332 | 0,0479 | 0,0496 | 0,0541 |
| **R** | -0,3449 | -0,8695 | -0,9040 | -0,9683 | -0,9469 | -0,9506 |
| **R^2** | 0,1190 | 0,7560 | 0,8173 | 0,9376 | 0,8967 | 0,9036 |

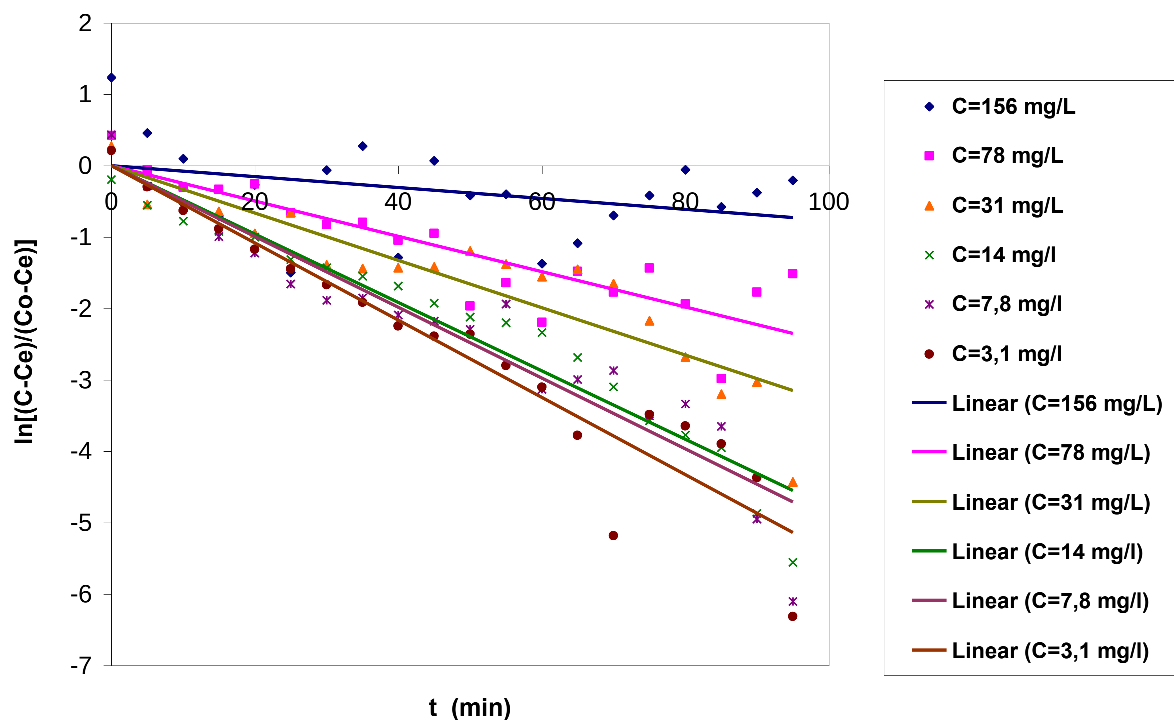



**Γραφική 8:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$, ln(C-$C_e$), συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+10min.

**Πίνακας 9:** Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+10min.

| **t (min)** | **C=156 mg/L** | **C=78 mg/L** | **C=31 mg/L** | **C=14 mg/l** | **C=7,8 mg/l** | **C=3,1 mg/l** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 1,23316 | 0,42549 | 0,27484 | -0,19145 | 0,43159 | 0,21412 |
| **5** | 0,45987 | -0,05731 | -0,54026 | -0,5567 | -0,28747 | -0,29942 |
| **10** | 0,09965 | -0,30239 | -0,58263 | -0,77734 | -0,59135 | -0,62849 |
| **15** | -0,70412 | -0,33144 | -0,63755 | -0,92073 | -0,9937 | -0,8881 |
| **20** | -0,26939 | -0,25472 | -0,95078 | -1,00242 | -1,22213 | -1,1701 |
| **25** | -1,4947 | -0,6613 | -0,65724 | -1,31682 | -1,65625 | -1,44517 |
| **30** | -0,06207 | -0,82334 | -1,38615 | -1,4275 | -1,88677 | -1,67025 |
| **35** | 0,27667 | -0,79536 | -1,44073 | -1,54806 | -1,84953 | -1,91182 |
| **40** | -1,28709 | -1,04829 | -1,42681 | -1,68773 | -2,08876 | -2,24307 |
| **45** | 0,06872 | -0,95023 | -1,41764 | -1,92384 | -2,17736 | -2,38613 |
| **50** | -0,41528 | -1,96517 | -1,19636 | -2,12013 | -2,29364 | -2,35734 |
| **55** | -0,40011 | -1,64171 | -1,37733 | -2,19734 | -1,93664 | -2,80159 |
| **60** | -1,37092 | -2,19359 | -1,55414 | -2,33922 | -3,13415 | -3,10192 |
| **65** | -1,08508 | -1,48167 | -1,45011 | -2,68493 | -2,99368 | -3,77613 |
| **70** | -0,69658 | -1,77196 | -1,65249 | -3,09791 | -2,86998 | -5,18038 |
| **75** | -0,41528 | -1,43354 | -2,17098 | -3,57405 | -3,50253 | -3,48485 |
| **80** | -0,05662 | -1,93456 | -2,67829 | -3,77268 | -3,33905 | -3,6445 |
| **85** | -0,57607 | -2,98435 | -3,19995 | -3,94581 | -3,65221 | -3,89528 |
| **90** | -0,37593 | -1,77196 | -3,03102 | -4,86713 | -4,94996 | -4,37061 |
| **95** | -0,20811 | -1,51509 | -4,42921 | -5,55164 | -6,10423 | -6,31301 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 131,445 | 53,8767 | 12,9234 | 2,20673 | 0,50597 | 0,22505 |
| **Co** | 143,403 | 75,6183 | 35,0424 | 13,8105 | 5,12944 | 2,75892 |
| **k** | 0,0077 | 0,0247 | 0,0332 | 0,0479 | 0,0496 | 0,0541 |



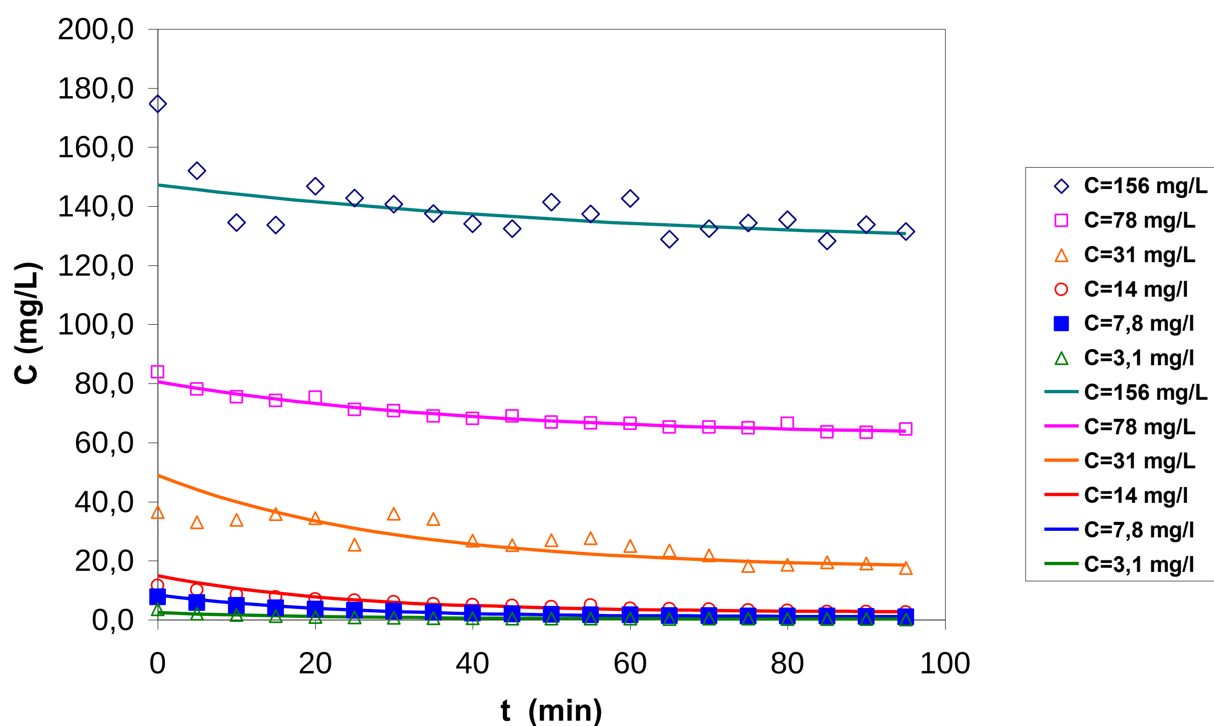

**Γραφική 9:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$).

**Methylene Blue, 1g πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^0$C+20min**

**Πινάκας 10**: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^0$C+20min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 174,7 | 83,8 | 36,5 | 11,7 | 7,8 | 3,6 | 147,2 | 80,6 | 48,9 | 14,9 | 8,4 | 2,4 |
| **5** | 152,0 | 78,0 | 33,0 | 10,1 | 5,9 | 2,0 | 145,7 | 78,4 | 44,0 | 12,5 | 6,8 | 2,0 |
| **10** | 134,5 | 75,4 | 33,9 | 8,6 | 4,8 | 1,6 | 144,2 | 76,5 | 39,9 | 10,6 | 5,6 | 1,6 |
| **15** | 133,7 | 74,3 | 35,9 | 7,7 | 4,0 | 1,2 | 142,8 | 74,8 | 36,5 | 9,1 | 4,7 | 1,3 |
| **20** | 146,8 | 75,3 | 34,4 | 7,1 | 3,6 | 0,9 | 141,5 | 73,3 | 33,5 | 7,8 | 3,9 | 1,1 |
| **25** | 142,8 | 71,2 | 25,5 | 6,6 | 3,2 | 0,8 | 140,4 | 71,9 | 31,0 | 6,8 | 3,3 | 0,9 |
| **30** | 140,7 | 70,7 | 36,0 | 6,1 | 2,9 | 0,7 | 139,3 | 70,8 | 28,9 | 6,0 | 2,8 | 0,8 |
| **35** | 137,5 | 68,9 | 34,2 | 5,5 | 2,5 | 0,6 | 138,3 | 69,8 | 27,1 | 5,3 | 2,4 | 0,7 |
| **40** | 134,0 | 68,1 | 26,8 | 5,1 | 2,2 | 0,5 | 137,4 | 68,9 | 25,6 | 4,8 | 2,1 | 0,6 |
| **45** | 132,4 | 69,0 | 25,3 | 4,8 | 2,0 | 0,4 | 136,5 | 68,1 | 24,3 | 4,4 | 1,9 | 0,5 |
| **50** | 141,4 | 66,9 | 26,9 | 4,5 | 1,8 | 0,4 | 135,7 | 67,4 | 23,2 | 4,0 | 1,7 | 0,4 |
| **55** | 137,4 | 66,6 | 27,7 | 5,0 | 1,6 | 0,4 | 135,0 | 66,7 | 22,3 | 3,7 | 1,5 | 0,4 |
| **60** | 142,6 | 66,4 | 25,0 | 3,9 | 1,7 | 0,4 | 134,3 | 66,2 | 21,5 | 3,5 | 1,4 | 0,3 |
| **65** | 128,8 | 65,3 | 23,5 | 3,7 | 1,4 | 0,3 | 133,6 | 65,7 | 20,8 | 3,3 | 1,3 | 0,3 |
| **70** | 132,5 | 65,3 | 21,9 | 3,6 | 1,3 | 0,3 | 133,1 | 65,3 | 20,3 | 3,2 | 1,2 | 0,3 |
| **75** | 134,4 | 65,0 | 18,3 | 3,4 | 1,2 | 0,4 | 132,5 | 64,9 | 19,8 | 3,1 | 1,2 | 0,3 |
| **80** | 135,5 | 66,5 | 18,7 | 3,2 | 1,2 | 0,3 | 132,0 | 64,6 | 19,4 | 3,0 | 1,1 | 0,2 |
| **85** | 128,3 | 63,6 | 19,5 | 2,8 | 1,2 | 0,3 | 131,5 | 64,3 | 19,1 | 2,9 | 1,1 | 0,2 |
| **90** | 133,8 | 63,5 | 19,0 | 2,7 | 1,1 | 0,3 | 131,1 | 64,1 | 18,8 | 2,8 | 1,1 | 0,2 |
| **95** | 131,4 | 64,6 | 17,5 | 2,6 | 1,0 | 0,2 | 130,7 | 63,8 | 18,5 | 2,8 | 1,0 | 0,2 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 125,7 | 62,2 | 17,2 | 2,6 | 1,0 | 0,2 |
| **Co** | 147,2 | 80,6 | 48,9 | 14,9 | 8,4 | 2,4 |
| **k** | 0,0154 | 0,0255 | 0,0331 | 0,0429 | 0,0464 | 0,0435 |
| **sum** | 1201,77 | 24,1578 | 516,059 | 25,7027 | 2,72369 | 1,46741 |
| **n-p** | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| **s** | 8,17099 | 1,15849 | 5,35443 | 1,19496 | 0,38899 | 0,28552 |

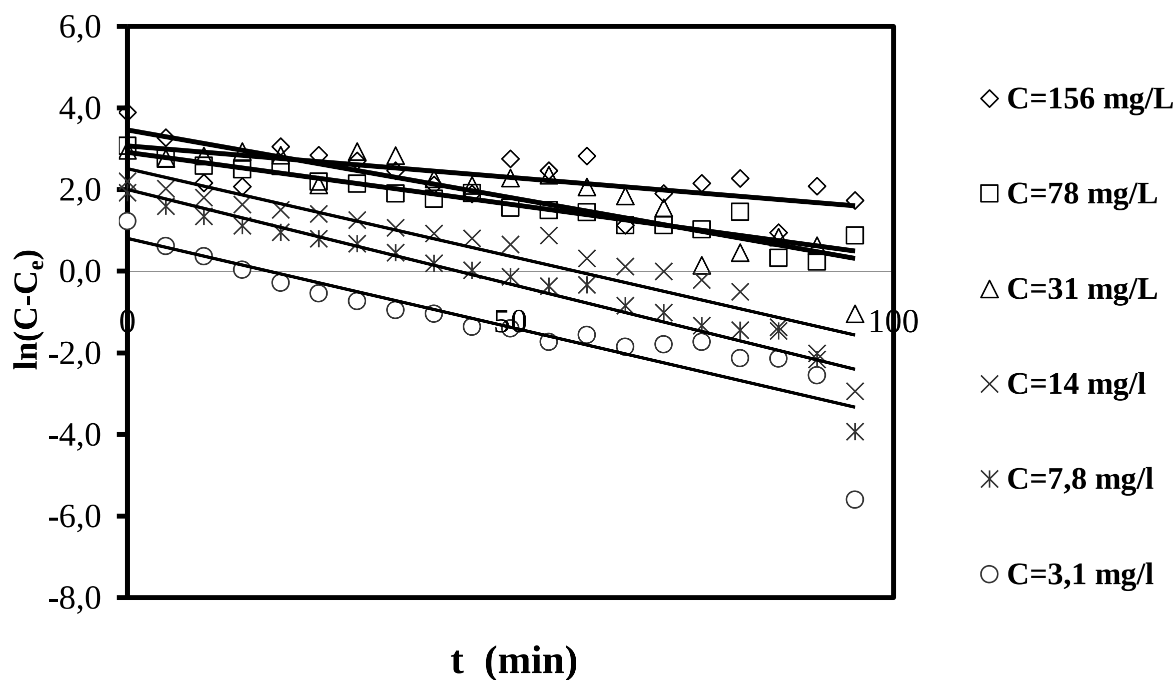



**Γραφική 10:** Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+20min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

**Πίνακας 11:** Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+20min.

| **t (min)** | **C=156 mg/L** | **C=78 mg/L** | **C=31 mg/L** | **C=14 mg/l** | **C=7,8 mg/l** | **C=3,1 mg/l** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 3,8913 | 3,07389 | 2,9607 | 2,20734 | 1,92315 | 1,22196 |
| **5** | 3,26886 | 2,76145 | 2,76268 | 2,01881 | 1,59006 | 0,61308 |
| **10** | 2,16749 | 2,58039 | 2,81894 | 1,80267 | 1,34051 | 0,35946 |
| **15** | 2,07582 | 2,49048 | 2,92877 | 1,63304 | 1,11847 | 0,03806 |
| **20** | 3,0475 | 2,57216 | 2,84673 | 1,50673 | 0,95399 | -0,28921 |
| **25** | 2,83866 | 2,19547 | 2,11651 | 1,40277 | 0,79497 | -0,54209 |
| **30** | 2,70514 | 2,14292 | 2,9358 | 1,24959 | 0,67633 | -0,73412 |
| **35** | 2,46503 | 1,90781 | 2,83447 | 1,05946 | 0,45456 | -0,95836 |
| **40** | 2,11204 | 1,77023 | 2,26744 | 0,91915 | 0,1929 | -1,04315 |
| **45** | 1,895 | 1,91182 | 2,09795 | 0,80435 | 0,02252 | -1,36038 |
| **50** | 2,75278 | 1,55504 | 2,27799 | 0,65101 | -0,13724 | -1,40074 |
| **55** | 2,45993 | 1,49009 | 2,35389 | 0,87864 | -0,36763 | -1,73713 |
| **60** | 2,8242 | 1,44005 | 2,06627 | 0,30972 | -0,33143 | -1,5635 |
| **65** | 1,12632 | 1,12614 | 1,84273 | 0,10958 | -0,84892 | -1,8571 |
| **70** | 1,90375 | 1,12614 | 1,55697 | -0,00387 | -1,01459 | -1,79539 |
| **75** | 2,1539 | 1,02456 | 0,14474 | -0,21395 | -1,3343 | -1,73713 |
| **80** | 2,27633 | 1,45279 | 0,45264 | -0,50702 | -1,4406 | -2,13491 |
| **85** | 0,94243 | 0,32049 | 0,83748 | -1,37402 | -1,46488 | -2,14886 |
| **90** | 2,08682 | 0,23862 | 0,62449 | -2,01401 | -2,16798 | -2,55739 |
| **95** | 1,73362 | 0,87829 | -1,04975 | -2,94841 | -3,93614 | -5,59997 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 125,744 | 62,2051 | 17,1513 | 2,56874 | 0,95665 | 0,1812 |
| **Co** | 147,2473 | 80,6021 | 48,8802 | 14,9283 | 8,37921 | 2,42294 |
| **ln(Co-Ce)** | 3,0682 | 2,9122 | 3,4572 | 2,5144 | 2,0045 | 0,8073 |
| **k** | 0,0154 | 0,0255 | 0,0331 | 0,0429 | 0,0464 | 0,0435 |
| **R** | -0,6613 | -0,9583 | -0,8725 | -0,9357 | -0,9585 | -0,8975 |
| **R^2** | 0,4374 | 0,9184 | 0,7613 | 0,8756 | 0,9187 | 0,8055 |

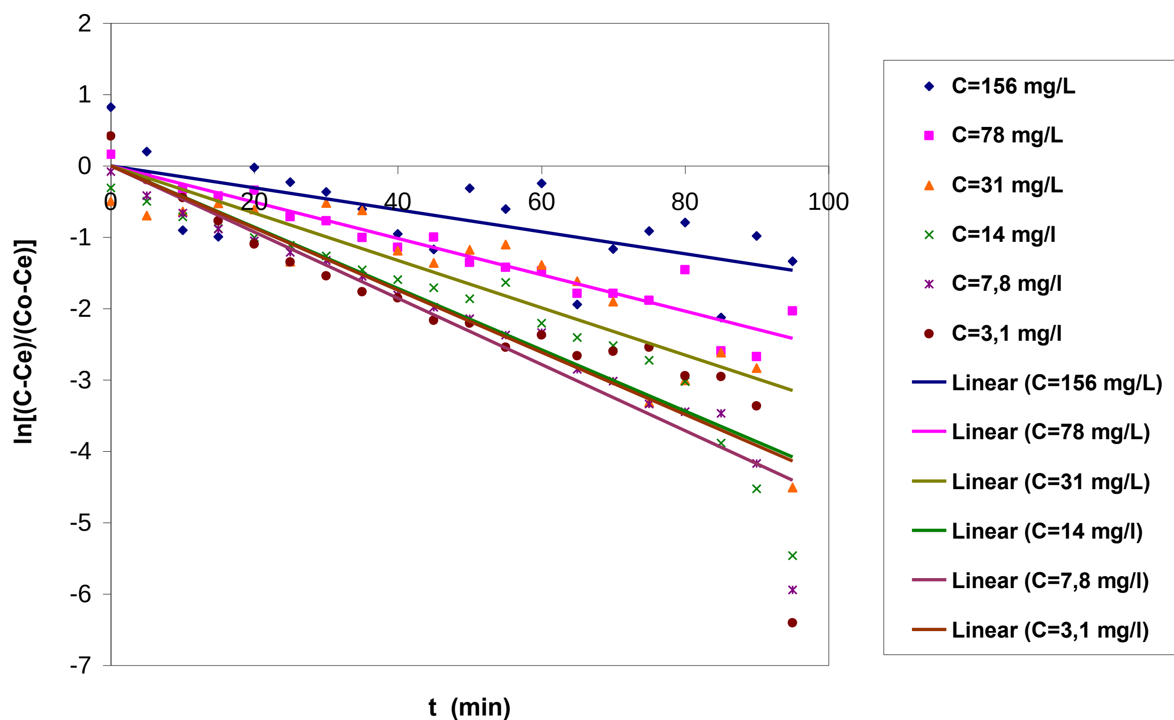



**Γραφική 11:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$, ln(C- $C_e$), συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+20min.

**Πίνακας 12:** Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+20min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 0,82311 | 0,16171 | -0,49653 | -0,30709 | -0,08138 | 0,4147 |
| **5** | 0,20067 | -0,15073 | -0,69455 | -0,49562 | -0,41446 | -0,19418 |
| **10** | -0,9007 | -0,3318 | -0,63829 | -0,71176 | -0,66401 | -0,4478 |
| **15** | -0,99237 | -0,42171 | -0,52846 | -0,88139 | -0,88605 | -0,76919 |
| **20** | -0,02068 | -0,34002 | -0,6105 | -1,0077 | -1,05053 | -1,09647 |
| **25** | -0,22953 | -0,71672 | -1,34072 | -1,11166 | -1,20955 | -1,34934 |
| **30** | -0,36305 | -0,76927 | -0,52143 | -1,26484 | -1,3282 | -1,54138 |
| **35** | -0,60316 | -1,00437 | -0,62276 | -1,45497 | -1,54997 | -1,76561 |
| **40** | -0,95615 | -1,14195 | -1,18979 | -1,59528 | -1,81162 | -1,85041 |
| **45** | -1,17319 | -1,00036 | -1,35928 | -1,71008 | -1,98201 | -2,16763 |
| **50** | -0,31541 | -1,35714 | -1,17924 | -1,86342 | -2,14176 | -2,20799 |
| **55** | -0,60826 | -1,4221 | -1,10334 | -1,63579 | -2,37215 | -2,54439 |
| **60** | -0,24399 | -1,47214 | -1,39096 | -2,20471 | -2,33596 | -2,37075 |
| **65** | -1,94187 | -1,78605 | -1,6145 | -2,40485 | -2,85344 | -2,66435 |
| **70** | -1,16444 | -1,78605 | -1,90026 | -2,5183 | -3,01911 | -2,60264 |
| **75** | -0,91429 | -1,88762 | -3,31249 | -2,72838 | -3,33882 | -2,54439 |
| **80** | -0,79186 | -1,45939 | -3,00459 | -3,02145 | -3,44512 | -2,94216 |
| **85** | -2,12576 | -2,59169 | -2,61974 | -3,88845 | -3,46941 | -2,95611 |
| **90** | -0,98137 | -2,67357 | -2,83274 | -4,52844 | -4,1725 | -3,36464 |
| **95** | -1,33457 | -2,03389 | -4,50698 | -5,46284 | -5,94066 | -6,40723 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 125,744 | 62,2051 | 17,1513 | 2,56874 | 0,95665 | 0,1812 |
| **Co** | 147,247 | 80,6021 | 48,8802 | 14,9283 | 8,37921 | 2,42294 |
| **k** | 0,0154 | 0,0255 | 0,0331 | 0,0429 | 0,0464 | 0,0435 |



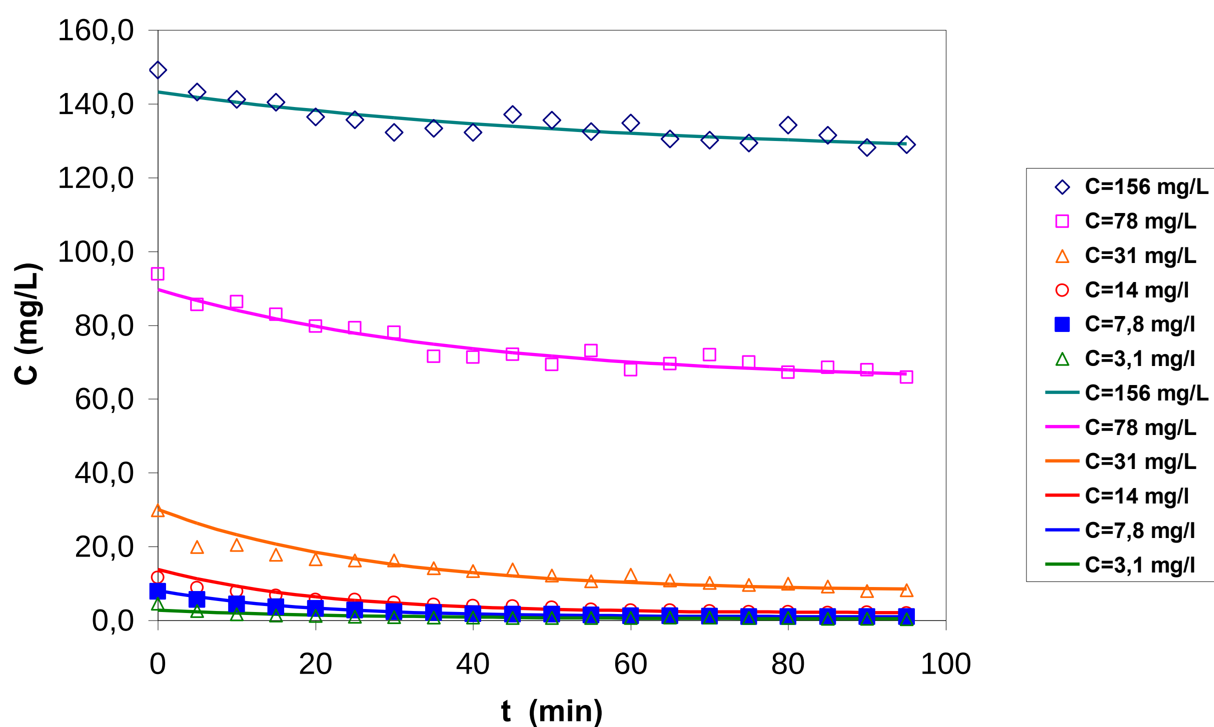

**Γραφική 12:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$).

**Methylene Blue, 1g πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+30min**

**Πινάκας 13**: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+30min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 149,1 | 93,9 | 29,9 | 11,6 | 7,9 | 4,6 | 143,2 | 89,7 | 30,1 | 13,8 | 8,1 | 2,7 |
| **5** | 143,2 | 85,6 | 19,9 | 8,9 | 5,7 | 2,5 | 141,8 | 86,7 | 26,4 | 11,3 | 6,4 | 2,3 |
| **10** | 141,2 | 86,3 | 20,4 | 7,9 | 4,4 | 1,7 | 140,5 | 84,0 | 23,2 | 9,2 | 5,1 | 2,0 |
| **15** | 140,4 | 83,0 | 17,8 | 6,7 | 3,6 | 1,3 | 139,3 | 81,7 | 20,6 | 7,7 | 4,1 | 1,7 |
| **20** | 136,4 | 79,8 | 16,6 | 5,6 | 3,2 | 1,2 | 138,2 | 79,7 | 18,5 | 6,4 | 3,3 | 1,4 |
| **25** | 135,7 | 79,3 | 16,3 | 5,6 | 2,8 | 1,0 | 137,2 | 77,9 | 16,7 | 5,5 | 2,7 | 1,3 |
| **30** | 132,3 | 78,1 | 16,2 | 4,9 | 2,3 | 0,8 | 136,2 | 76,3 | 15,2 | 4,7 | 2,3 | 1,1 |
| **35** | 133,4 | 71,5 | 14,2 | 4,3 | 2,1 | 0,8 | 135,4 | 74,9 | 13,9 | 4,1 | 2,0 | 1,0 |
| **40** | 132,3 | 71,3 | 13,3 | 4,0 | 1,8 | 0,8 | 134,6 | 73,7 | 12,9 | 3,7 | 1,7 | 0,9 |
| **45** | 137,1 | 72,1 | 13,9 | 3,9 | 1,6 | 0,7 | 133,9 | 72,6 | 12,0 | 3,3 | 1,5 | 0,8 |
| **50** | 135,6 | 69,3 | 12,2 | 3,5 | 1,6 | 0,7 | 133,2 | 71,6 | 11,3 | 3,0 | 1,4 | 0,7 |
| **55** | 132,5 | 73,1 | 10,6 | 3,0 | 1,5 | 0,7 | 132,6 | 70,8 | 10,7 | 2,8 | 1,3 | 0,6 |
| **60** | 134,8 | 67,9 | 12,4 | 2,7 | 1,2 | 0,7 | 132,0 | 70,0 | 10,2 | 2,6 | 1,2 | 0,6 |
| **65** | 130,5 | 69,6 | 10,9 | 2,7 | 1,2 | 0,8 | 131,5 | 69,4 | 9,8 | 2,5 | 1,1 | 0,6 |
| **70** | 130,1 | 72,0 | 10,1 | 2,5 | 1,1 | 0,7 | 131,0 | 68,8 | 9,5 | 2,4 | 1,1 | 0,5 |
| **75** | 129,4 | 69,9 | 9,7 | 2,3 | 1,0 | 0,7 | 130,6 | 68,3 | 9,2 | 2,3 | 1,1 | 0,5 |
| **80** | 134,2 | 67,3 | 9,9 | 2,3 | 1,0 | 0,6 | 130,2 | 67,9 | 9,0 | 2,2 | 1,0 | 0,5 |
| **85** | 131,5 | 68,5 | 9,1 | 2,1 | 1,0 | 0,5 | 129,8 | 67,5 | 8,8 | 2,2 | 1,0 | 0,4 |
| **90** | 128,2 | 67,9 | 7,9 | 2,2 | 1,0 | 0,4 | 129,5 | 67,1 | 8,6 | 2,1 | 1,0 | 0,4 |
| **95** | 129,0 | 65,9 | 8,1 | 2,0 | 1,0 | 0,4 | 129,2 | 66,8 | 8,5 | 2,1 | 1,0 | 0,4 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 125,6 | 64,6 | 7,8 | 2,0 | 0,9 | 0,4 |
| **Co** | 143,2 | 89,7 | 30,1 | 13,8 | 8,1 | 2,7 |
| **k** | 0,0168 | 0,0254 | 0,0369 | 0,0489 | 0,0553 | 0,0392 |
| **sum** | 117,448 | 79,0791 | 74,4496 | 14,9357 | 1,24962 | 3,98369 |
| **n-p** | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| **s** | 2,55438 | 2,09602 | 2,03374 | 0,91091 | 0,26348 | 0,47044 |

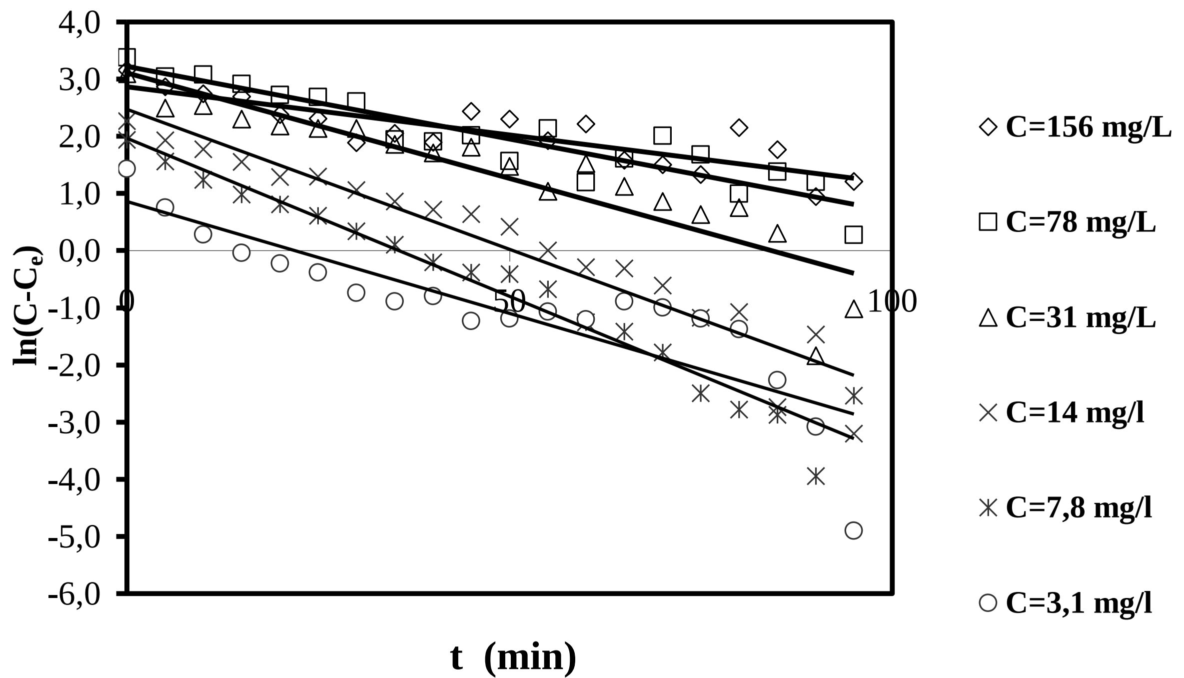



**Γραφική 13:** Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^{0}$C+30min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

**Πίνακας 14:** Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^{0}$C+30min.

| **t (min)** | **C=156 mg/L** | **C=78 mg/L** | **C=31 mg/L** | **C=14 mg/l** | **C=7,8 mg/l** | **C=3,1 mg/l** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 3,15746 | 3,37754 | 3,09597 | 2,26595 | 1,93869 | 1,43372 |
| **5** | 2,86468 | 3,04407 | 2,49681 | 1,92926 | 1,55581 | 0,75468 |
| **10** | 2,74244 | 3,08066 | 2,53679 | 1,77618 | 1,24125 | 0,27882 |
| **15** | 2,69436 | 2,9124 | 2,3008 | 1,5525 | 0,97837 | -0,04063 |
| **20** | 2,37984 | 2,72059 | 2,17655 | 1,28676 | 0,81186 | -0,22751 |
| **25** | 2,30866 | 2,68991 | 2,14026 | 1,29753 | 0,60865 | -0,38546 |
| **30** | 1,88998 | 2,60581 | 2,13456 | 1,05851 | 0,33575 | -0,7392 |
| **35** | 2,04909 | 1,94221 | 1,85531 | 0,85947 | 0,10424 | -0,88587 |
| **40** | 1,89438 | 1,90668 | 1,71225 | 0,71503 | -0,20366 | -0,79387 |
| **45** | 2,43873 | 2,01691 | 1,80586 | 0,63889 | -0,38276 | -1,23423 |
| **50** | 2,29979 | 1,56498 | 1,47426 | 0,41556 | -0,4119 | -1,19259 |
| **55** | 1,92468 | 2,13873 | 1,03479 | -0,00053 | -0,67241 | -1,0663 |
| **60** | 2,2131 | 1,19209 | 1,52129 | -0,29053 | -1,25247 | -1,20432 |
| **65** | 1,57781 | 1,60925 | 1,12102 | -0,30969 | -1,41823 | -0,89025 |
| **70** | 1,50333 | 2,00606 | 0,85668 | -0,61001 | -1,78057 | -0,99621 |
| **75** | 1,32809 | 1,6823 | 0,63371 | -1,17355 | -2,49542 | -1,18678 |
| **80** | 2,15331 | 0,99267 | 0,75449 | -1,07445 | -2,78062 | -1,37701 |
| **85** | 1,76337 | 1,37893 | 0,30204 | -2,74081 | -2,87479 | -2,26747 |
| **90** | 0,94153 | 1,20028 | -1,83933 | -1,46603 | -3,94374 | -3,07944 |
| **95** | 1,20629 | 0,27588 | -1,02023 | -3,20532 | -2,54163 | -4,90032 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 125,632 | 64,5668 | 7,78724 | 1,98676 | 0,9494 | 0,36477 |
| **Co** | 143,1722 | 89,6633 | 30,1212 | 13,8245 | 8,09558 | 2,73074 |
| **ln(Co-Ce)** | 2,8645 | 3,2227 | 3,1061 | 2,4713 | 1,9666 | 0,8612 |
| **k** | 0,0168 | 0,0254 | 0,0369 | 0,0489 | 0,0553 | 0,0392 |
| **R** | -0,8605 | -0,9264 | -0,9084 | -0,9591 | -0,9796 | -0,8648 |
| **R^2** | 0,7404 | 0,8582 | 0,8252 | 0,9198 | 0,9597 | 0,7480 |

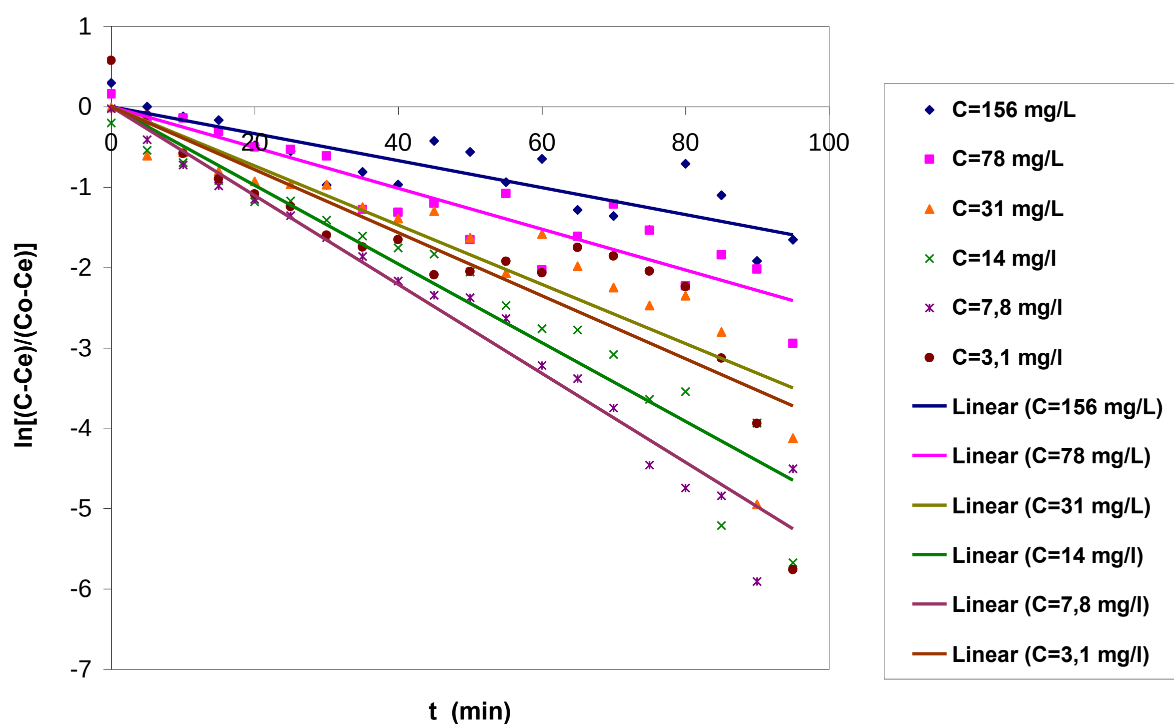



**Γραφική 14:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$, ln(C-$C_e$), συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+30min.

**Πίνακας 15:** Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+30min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 0,29294 | 0,15482 | -0,01014 | -0,20534 | -0,02789 | 0,57253 |
| **5** | 0,00016 | -0,17866 | -0,60929 | -0,54204 | -0,41076 | -0,10651 |
| **10** | -0,12207 | -0,14207 | -0,56932 | -0,69511 | -0,72532 | -0,58237 |
| **15** | -0,17016 | -0,31033 | -0,80531 | -0,91879 | -0,98821 | -0,90182 |
| **20** | -0,48467 | -0,50214 | -0,92956 | -1,18453 | -1,15472 | -1,0887 |
| **25** | -0,55585 | -0,53282 | -0,96585 | -1,17376 | -1,35793 | -1,24664 |
| **30** | -0,97454 | -0,61692 | -0,97154 | -1,41278 | -1,63083 | -1,60038 |
| **35** | -0,81543 | -1,28052 | -1,2508 | -1,61182 | -1,86234 | -1,74706 |
| **40** | -0,97014 | -1,31605 | -1,39386 | -1,75627 | -2,17024 | -1,65506 |
| **45** | -0,42579 | -1,20581 | -1,30024 | -1,8324 | -2,34933 | -2,09542 |
| **50** | -0,56473 | -1,65775 | -1,63185 | -2,05573 | -2,37847 | -2,05378 |
| **55** | -0,93984 | -1,084 | -2,07132 | -2,47182 | -2,63899 | -1,92749 |
| **60** | -0,65142 | -2,03063 | -1,58482 | -2,76183 | -3,21905 | -2,06551 |
| **65** | -1,28671 | -1,61348 | -1,98509 | -2,78098 | -3,38481 | -1,75143 |
| **70** | -1,36118 | -1,21667 | -2,24943 | -3,0813 | -3,74714 | -1,8574 |
| **75** | -1,53643 | -1,54043 | -2,4724 | -3,64484 | -4,462 | -2,04796 |
| **80** | -0,71121 | -2,23006 | -2,35162 | -3,54574 | -4,7472 | -2,2382 |
| **85** | -1,10115 | -1,8438 | -2,80407 | -5,21211 | -4,84137 | -3,12866 |
| **90** | -1,92298 | -2,02245 | -4,94544 | -3,93732 | -5,91032 | -3,94062 |
| **95** | -1,65822 | -2,94685 | -4,12634 | -5,67661 | -4,50821 | -5,7615 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 125,632 | 64,5668 | 7,78724 | 1,98676 | 0,9494 | 0,36477 |
| **Co** | 143,172 | 89,6633 | 30,1212 | 13,8245 | 8,09558 | 2,73074 |
| **k** | 0,0168 | 0,0254 | 0,0369 | 0,0489 | 0,0553 | 0,0392 |



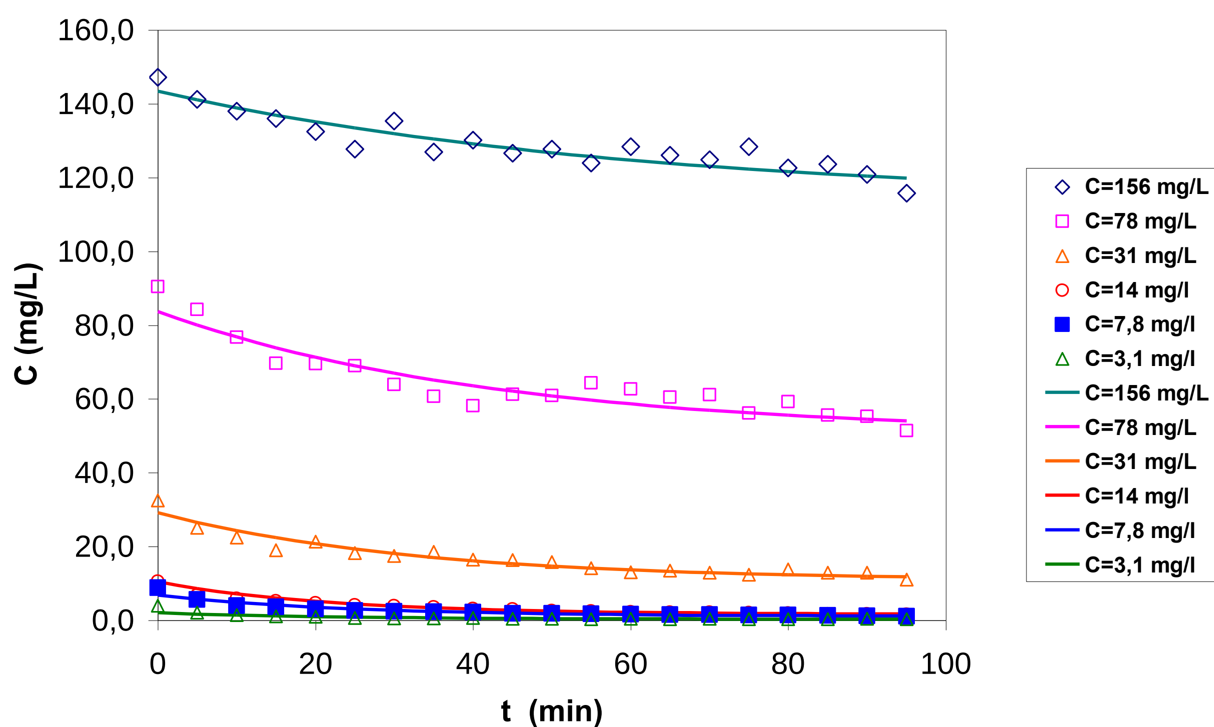

**Γραφική 15:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$).

**Methylene Blue, 1g πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^0$C+40min**

**Πινάκας 16**: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^0$C+40min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 147,2 | 90,4 | 32,5 | 10,6 | 8,9 | 4,0 | 143,4 | 83,7 | 29,2 | 10,5 | 6,9 | 2,1 |
| **5** | 141,2 | 84,2 | 25,0 | 6,9 | 5,6 | 2,1 | 141,1 | 80,1 | 26,6 | 8,7 | 5,8 | 1,7 |
| **10** | 138,0 | 76,8 | 22,4 | 6,0 | 4,0 | 1,4 | 138,9 | 76,8 | 24,3 | 7,2 | 4,9 | 1,4 |
| **15** | 136,0 | 69,6 | 19,1 | 5,4 | 3,6 | 1,1 | 136,9 | 73,9 | 22,4 | 6,1 | 4,2 | 1,2 |
| **20** | 132,5 | 69,6 | 21,3 | 4,7 | 3,1 | 1,0 | 135,1 | 71,3 | 20,7 | 5,2 | 3,6 | 1,0 |
| **25** | 127,8 | 69,0 | 18,3 | 4,2 | 2,7 | 0,7 | 133,4 | 69,0 | 19,3 | 4,5 | 3,1 | 0,8 |
| **30** | 135,4 | 63,9 | 17,5 | 4,0 | 2,5 | 0,6 | 131,9 | 67,0 | 18,1 | 3,9 | 2,7 | 0,7 |
| **35** | 127,0 | 60,7 | 18,6 | 3,6 | 2,3 | 0,6 | 130,4 | 65,2 | 17,1 | 3,4 | 2,4 | 0,6 |
| **40** | 130,1 | 58,1 | 16,5 | 3,2 | 2,2 | 0,7 | 129,1 | 63,6 | 16,2 | 3,1 | 2,2 | 0,6 |
| **45** | 126,6 | 61,3 | 16,4 | 3,1 | 1,9 | 0,4 | 127,9 | 62,1 | 15,4 | 2,8 | 2,0 | 0,5 |
| **50** | 127,7 | 61,0 | 15,9 | 2,7 | 1,9 | 0,5 | 126,8 | 60,8 | 14,8 | 2,5 | 1,8 | 0,5 |
| **55** | 123,9 | 64,3 | 14,2 | 2,5 | 1,7 | 0,4 | 125,7 | 59,7 | 14,2 | 2,4 | 1,7 | 0,4 |
| **60** | 128,4 | 62,7 | 13,0 | 2,3 | 1,6 | 0,4 | 124,8 | 58,7 | 13,7 | 2,2 | 1,5 | 0,4 |
| **65** | 126,1 | 60,5 | 13,5 | 2,2 | 1,6 | 0,4 | 123,9 | 57,8 | 13,3 | 2,1 | 1,5 | 0,4 |
| **70** | 124,8 | 61,1 | 13,0 | 2,2 | 1,6 | 0,4 | 123,1 | 57,0 | 12,9 | 2,0 | 1,4 | 0,4 |
| **75** | 128,4 | 56,2 | 12,4 | 2,1 | 1,5 | 0,3 | 122,3 | 56,3 | 12,6 | 1,9 | 1,3 | 0,4 |
| **80** | 122,6 | 59,3 | 13,9 | 1,9 | 1,4 | 0,4 | 121,6 | 55,6 | 12,4 | 1,9 | 1,3 | 0,4 |
| **85** | 123,7 | 55,6 | 13,0 | 1,8 | 1,3 | 0,4 | 121,0 | 55,0 | 12,1 | 1,8 | 1,2 | 0,3 |
| **90** | 120,8 | 55,3 | 12,9 | 1,7 | 1,2 | 0,4 | 120,4 | 54,5 | 12,0 | 1,8 | 1,2 | 0,3 |
| **95** | 115,7 | 51,5 | 11,0 | 1,7 | 1,1 | 0,3 | 119,9 | 54,1 | 11,8 | 1,7 | 1,2 | 0,3 |

| Ce | 113,4 | 50,4 | 10,8 | 1,6 | 1,1 | 0,3 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Co | 143,4 | 83,7 | 29,2 | 10,5 | 6,9 | 2,1 |
| k | 0,0162 | 0,0233 | 0,0307 | 0,0456 | 0,0417 | 0,0487 |
| sum | 169,925 | 226,849 | 39,2657 | 5,98347 | 5,8756 | 3,93602 |
| n-p | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| s | 3,0725 | 3,55003 | 1,47697 | 0,57655 | 0,57133 | 0,46762 |

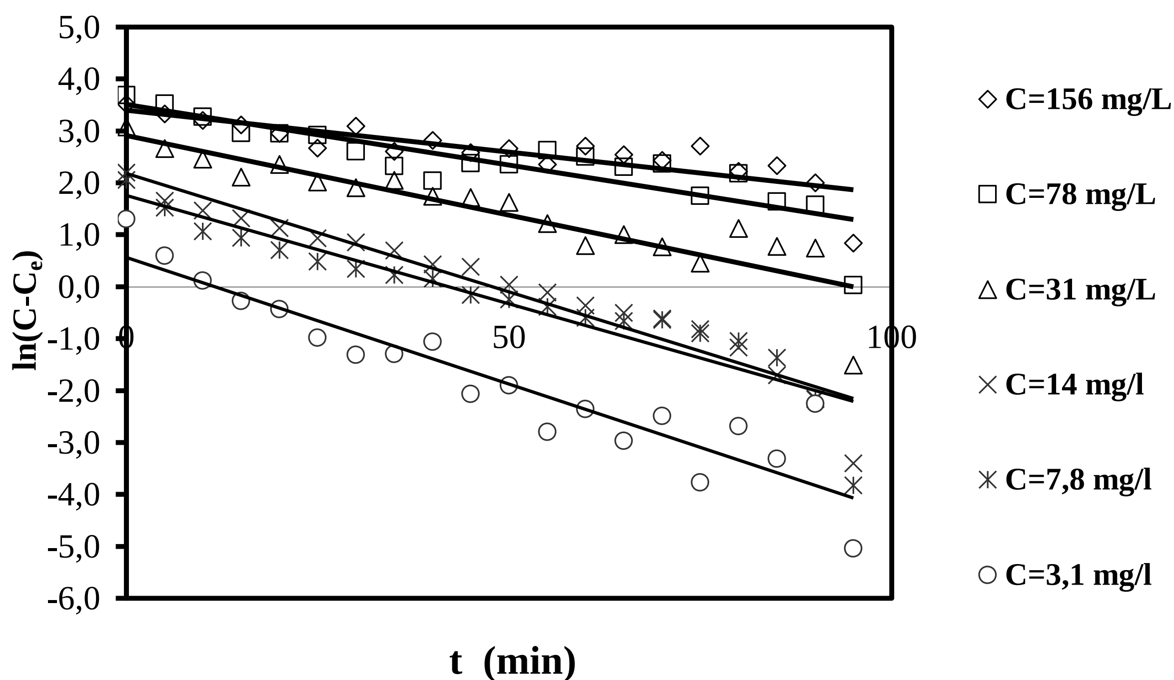



**Γραφική 16:** Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+40min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

**Πίνακας 17:** Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+40min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 3,51901 | 3,68828 | 3,07733 | 2,19493 | 2,0571 | 1,30141 |
| **5** | 3,32562 | 3,52046 | 2,65676 | 1,65779 | 1,52148 | 0,59404 |
| **10** | 3,20217 | 3,27145 | 2,45316 | 1,46644 | 1,06828 | 0,11562 |
| **15** | 3,11611 | 2,9555 | 2,11279 | 1,31639 | 0,94071 | -0,27357 |
| **20** | 2,94729 | 2,95126 | 2,35611 | 1,13259 | 0,70298 | -0,43507 |
| **25** | 2,6647 | 2,92111 | 2,01304 | 0,93583 | 0,48867 | -0,98493 |
| **30** | 3,08948 | 2,60263 | 1,90282 | 0,85311 | 0,34614 | -1,31082 |
| **35** | 2,60722 | 2,32462 | 2,0484 | 0,6984 | 0,22329 | -1,29796 |
| **40** | 2,81703 | 2,0419 | 1,7422 | 0,43284 | 0,15331 | -1,05878 |
| **45** | 2,57942 | 2,38125 | 1,71647 | 0,38425 | -0,15585 | -2,06489 |
| **50** | 2,65869 | 2,35333 | 1,62107 | 0,03567 | -0,24309 | -1,90435 |
| **55** | 2,35285 | 2,63032 | 1,21919 | -0,11361 | -0,38366 | -2,79352 |
| **60** | 2,70776 | 2,5036 | 0,78952 | -0,36124 | -0,59487 | -2,35663 |
| **65** | 2,54193 | 2,3059 | 1,00101 | -0,50377 | -0,65704 | -2,9721 |
| **70** | 2,43564 | 2,37119 | 0,76792 | -0,6162 | -0,63467 | -2,48924 |
| **75** | 2,70968 | 1,75046 | 0,45037 | -0,81682 | -0,89321 | -3,77377 |
| **80** | 2,22392 | 2,18258 | 1,12363 | -1,1675 | -1,04622 | -2,68985 |
| **85** | 2,32832 | 1,64138 | 0,77878 | -1,70845 | -1,36631 | -3,31797 |
| **90** | 2,00347 | 1,57647 | 0,74587 | -2,1546 | -2,17079 | -2,25524 |
| **95** | 0,83911 | 0,02888 | -1,5126 | -3,40236 | -3,82604 | -5,04379 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 113,401 | 50,4358 | 10,7965 | 1,63143 | 1,06799 | 0,31601 |
| **Co** | 143,3879 | 83,7164 | 29,1738 | 10,4724 | 6,86749 | 2,07499 |
| **ln(Co-Ce)** | 3,4008 | 3,5050 | 2,9111 | 2,1794 | 1,7578 | 0,5647 |
| **k** | 0,0162 | 0,0233 | 0,0307 | 0,0456 | 0,0417 | 0,0487 |
| **R** | -0,8378 | -0,8602 | -0,8980 | -0,9654 | -0,9358 | -0,9285 |
| **R^2** | 0,7019 | 0,7400 | 0,8064 | 0,9320 | 0,8757 | 0,8621 |

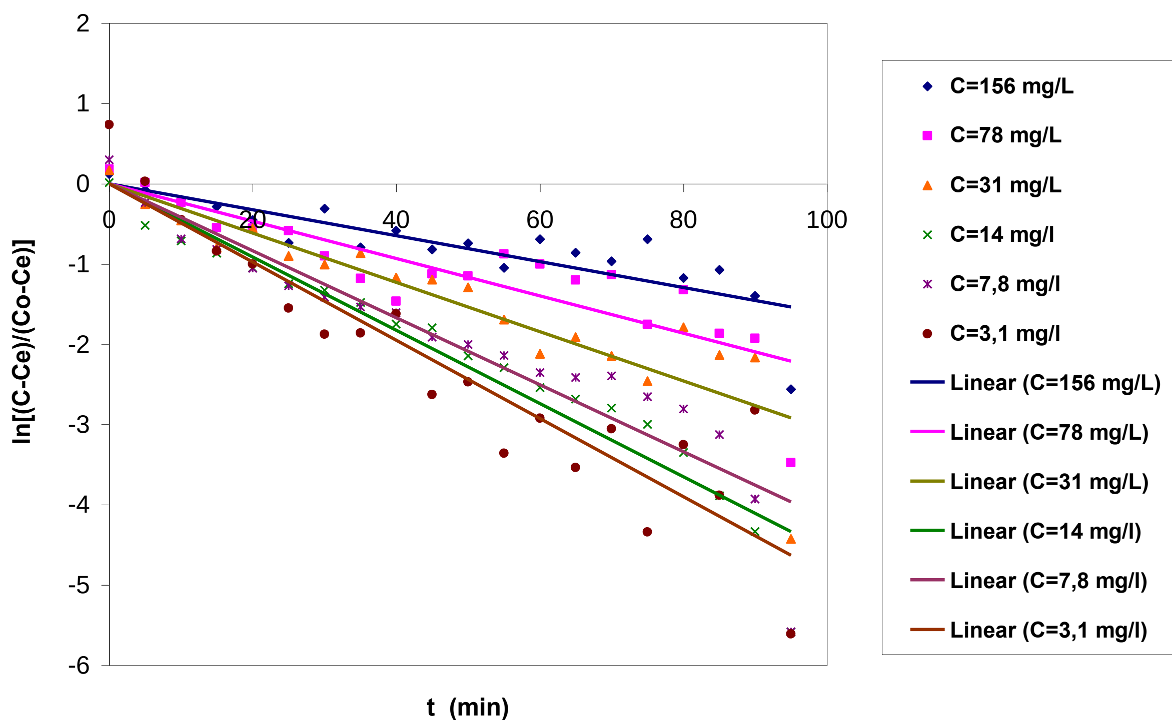



**Γραφική 17:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$, $\ln(C - C_e)$, συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+40min.

**Πίνακας 18:** Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C+40min.

| t (min) | C=156 mg/L | C=78 mg/L | C=31 mg/L | C=14 mg/l | C=7,8 mg/l | C=3,1 mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 0,11826 | 0,18331 | 0,16622 | 0,01554 | 0,29932 | 0,73668 |
| **5** | -0,07513 | 0,01548 | -0,25435 | -0,5216 | -0,23629 | 0,02931 |
| **10** | -0,19859 | -0,23352 | -0,45796 | -0,71296 | -0,68949 | -0,44911 |
| **15** | -0,28465 | -0,54948 | -0,79833 | -0,863 | -0,81706 | -0,8383 |
| **20** | -0,45346 | -0,55371 | -0,555 | -1,0468 | -1,05479 | -0,99981 |
| **25** | -0,73605 | -0,58387 | -0,89808 | -1,24356 | -1,2691 | -1,54967 |
| **30** | -0,31127 | -0,90235 | -1,00829 | -1,32629 | -1,41163 | -1,87555 |
| **35** | -0,79354 | -1,18036 | -0,86271 | -1,481 | -1,53448 | -1,86269 |
| **40** | -0,58372 | -1,46307 | -1,16892 | -1,74656 | -1,60447 | -1,62351 |
| **45** | -0,82133 | -1,12373 | -1,19465 | -1,79514 | -1,91362 | -2,62963 |
| **50** | -0,74207 | -1,15164 | -1,29005 | -2,14373 | -2,00086 | -2,46908 |
| **55** | -1,04791 | -0,87465 | -1,69192 | -2,29301 | -2,14143 | -3,35826 |
| **60** | -0,69299 | -1,00137 | -2,1216 | -2,54063 | -2,35264 | -2,92137 |
| **65** | -0,85883 | -1,19907 | -1,91011 | -2,68316 | -2,41482 | -3,53683 |
| **70** | -0,96512 | -1,13379 | -2,14319 | -2,79559 | -2,39244 | -3,05398 |
| **75** | -0,69107 | -1,75451 | -2,46074 | -2,99621 | -2,65099 | -4,33851 |
| **80** | -1,17684 | -1,3224 | -1,78749 | -3,34689 | -2,80399 | -3,25458 |
| **85** | -1,07244 | -1,86359 | -2,13234 | -3,88785 | -3,12409 | -3,8827 |
| **90** | -1,39728 | -1,92851 | -2,16525 | -4,33399 | -3,92856 | -2,81997 |
| **95** | -2,56164 | -3,47609 | -4,42372 | -5,58176 | -5,58382 | -5,60852 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ce** | 113,401 | 50,4358 | 10,7965 | 1,63143 | 1,06799 | 0,31601 |
| **Co** | 143,388 | 83,7164 | 29,1738 | 10,4724 | 6,86749 | 2,07499 |
| **k** | 0,0162 | 0,0233 | 0,0307 | 0,0456 | 0,0417 | 0,0487 |




**Γραφική 18:** Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή $t_\infty$).

**Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα**

Στην συνέχεια παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας και διαγράμματα για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C.

**Πίνακας 19 :** Αποτελέσματα της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L).

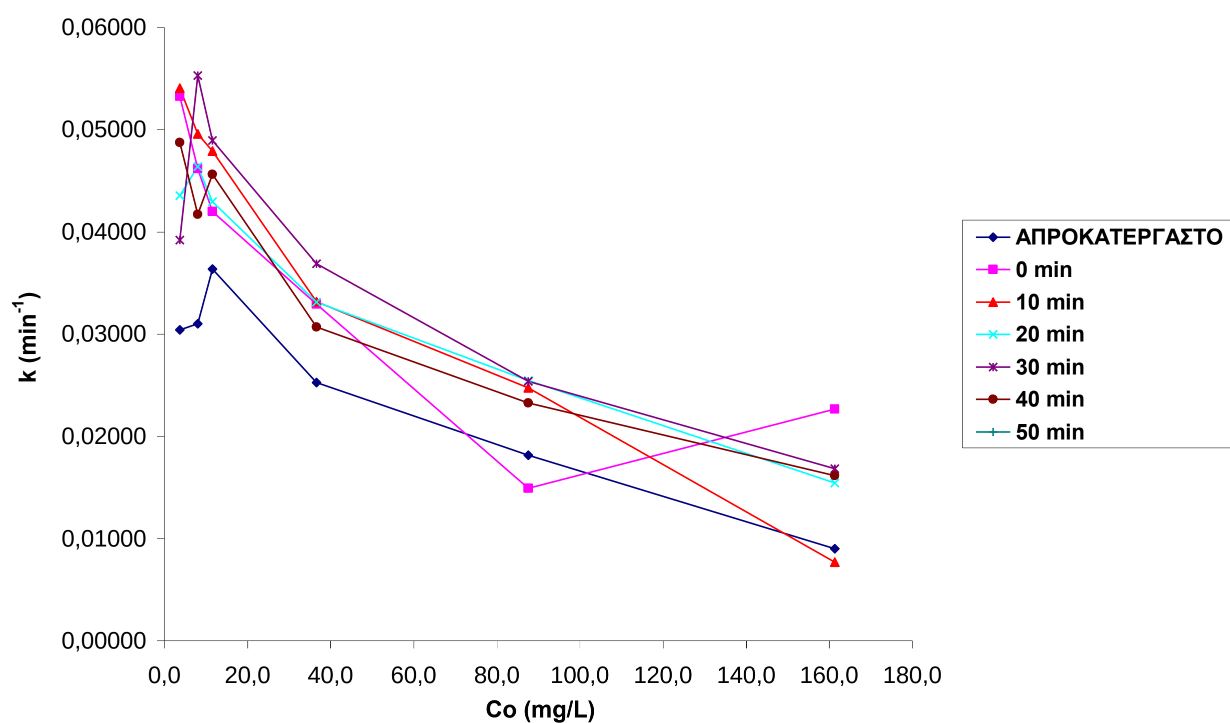
| **Co (mg/L)** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| a/a | **ΑΠΡΟΚΑΤΕΡ** | **0 min** | **10 min** | **20 min** | **30 min** | **40 min** | **AVERAGE** |
| 1 | 153,2 | 163,12 | 172,49 | 174,72 | 149,14 | 147,15 | **161,3** |
| 2 | 81,7 | 82,83 | 87,15 | 83,83 | 93,87 | 90,41 | **87,6** |
| 3 | 32,4 | 42,47 | 42,04 | 36,46 | 29,90 | 32,50 | **36,7** |
| 4 | 13,7 | 12,04 | 11,79 | 11,66 | 11,63 | 10,61 | **11,5** |
| 5 | 9,0 | 8,29 | 7,62 | 7,80 | 7,90 | 8,89 | **8,1** |
| 6 | 3,7 | 3,39 | 3,36 | 3,58 | 4,56 | 3,99 | **3,8** |

**Πίνακας 20 :** Μεταβολή της ταχύτητας προσρόφησης k ($min^{-1}$) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L).

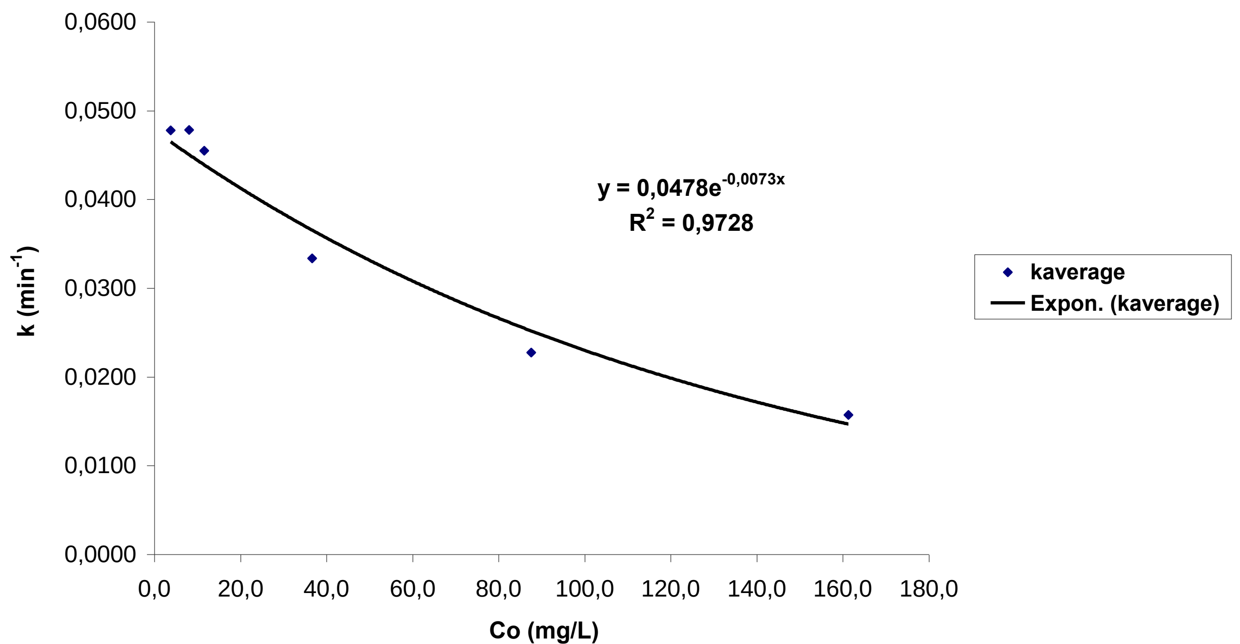
| | | **k (min-1)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Co (mg/L)** | **ΑΠΡΟΚΑΤΕΡ** | **0 min** | **10 min** | **20 min** | **30 min** | **40 min** | **$k_{average}$** |
| 161,3 | 0,00898 | 0,0227 | 0,0077 | 0,0154 | 0,0168 | 0,0162 | **0,0157** |
| 87,6 | 0,01815 | 0,0149 | 0,0247 | 0,0255 | 0,0254 | 0,0233 | **0,0227** |
| 36,7 | 0,02525 | 0,0329 | 0,0332 | 0,0331 | 0,0369 | 0,0307 | **0,0334** |
| 11,5 | 0,03634 | 0,0420 | 0,0479 | 0,0429 | 0,0489 | 0,0456 | **0,0455** |
| 8,1 | 0,03100 | 0,0462 | 0,0496 | 0,0464 | 0,0553 | 0,0417 | **0,0478** |
| 3,8 | 0,03039 | 0,0533 | 0,0541 | 0,0435 | 0,0392 | 0,0487 | **0,0478** |
| **average** | **0,0250** | **0,0353** | **0,0362** | **0,0345** | **0,0371** | **0,0344** | |

**Πίνακας 21:** Ταχύτητα προσρόφησης k ($min^{-1}$) συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση στους $200^0$C.

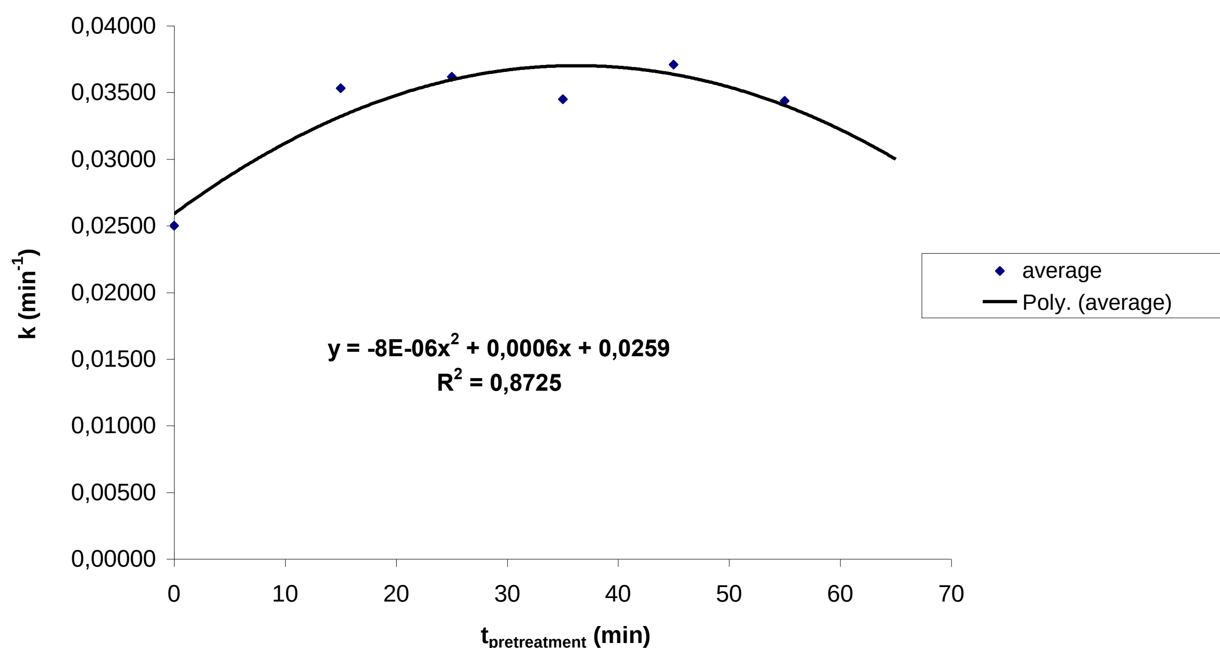
| $t_{pretr}$ (min) | **161,3** | **87,6** | **36,7** | **11,5** | **8,1** | **3,8** | **average** | $t_{pretr}$ (h) | $t_{preheat}$ (h) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,00898 | 0,01815 | 0,02525 | 0,03634 | 0,03100 | 0,03039 | 0,02502 | 0 | 15 |
| 15 | 0,02265 | 0,01490 | 0,03292 | 0,04200 | 0,04617 | 0,05327 | 0,03532 | 10 | 60 |
| 25 | 0,00766 | 0,02473 | 0,03316 | 0,04790 | 0,04958 | 0,05406 | 0,03618 | 20 | 25% |
| 35 | 0,01541 | 0,02546 | 0,03312 | 0,04294 | 0,04639 | 0,04355 | 0,03448 | 30 | |
| 45 | 0,01680 | 0,02539 | 0,03687 | 0,04895 | 0,05528 | 0,03918 | 0,03708 | 40 | |
| 55 | 0,01615 | 0,02326 | 0,03069 | 0,04560 | 0,04171 | 0,04874 | 0,03436 | 50 | |



**Γράφημα 19 :** Γραφική απεικόνιση της ταχύτητα προσρόφησης k ($min^{-1}$) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C.



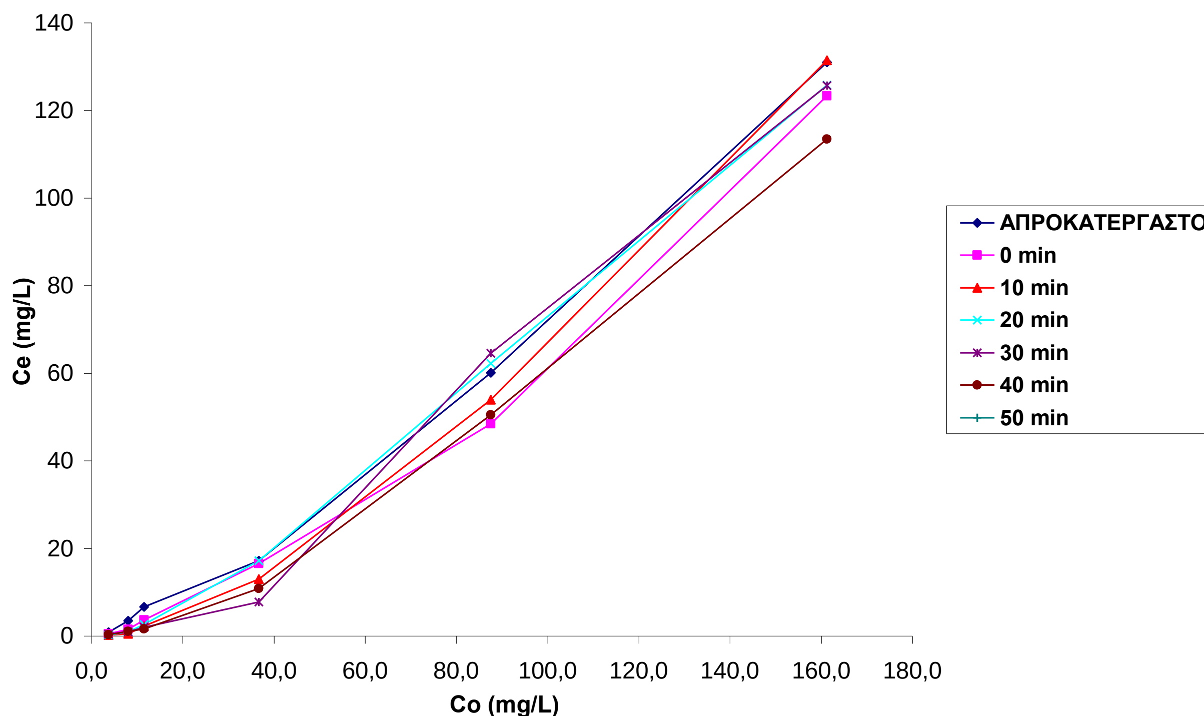

**Γράφημα 20**: Γραφική απεικόνιση του μέσου όρου της σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης, $k_{average}$ ($min^{-1}$) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C.




**Γράφημα 21 :** Γραφική απεικόνιση της μέσης ταχύτητας προσρόφησης k ($min^{-1}$) συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C.

**Πίνακας 22:** Παράθεση της συγκέντρωσης Ce (mg/L) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L).

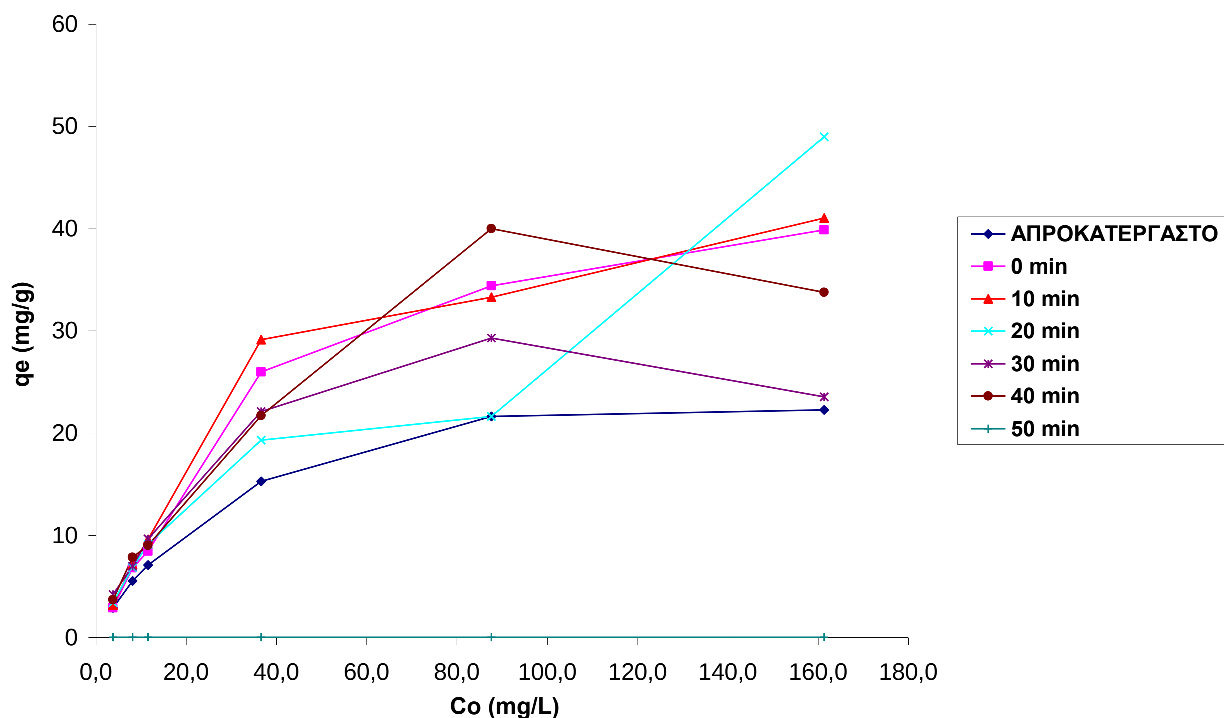
| | | Ce (mg/L) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Co (mg/L)** | **ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ** | **0 min** | **10 min** | **20 min** | **30 min** | **40 min** |
| 161,3 | 130,93 | 123,28 | 131,44 | 125,74 | 125,63 | 113,40 |
| 87,6 | 60,08 | 48,43 | 53,88 | 62,21 | 64,57 | 50,44 |
| 36,7 | 17,15 | 16,48 | 12,92 | 17,15 | 7,79 | 10,80 |
| 11,5 | 6,63 | 3,61 | 2,21 | 2,57 | 1,99 | 1,63 |
| 8,1 | 3,48 | 1,48 | 0,51 | 0,96 | 0,95 | 1,07 |
| 3,8 | 0,88 | 0,50 | 0,23 | 0,18 | 0,36 | 0,32 |




**Γράφημα 22:** Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης Ce (mg/L)συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200$^0$C.

**Πίνακας 23:** Παράθεση του qe (mg/g) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L).

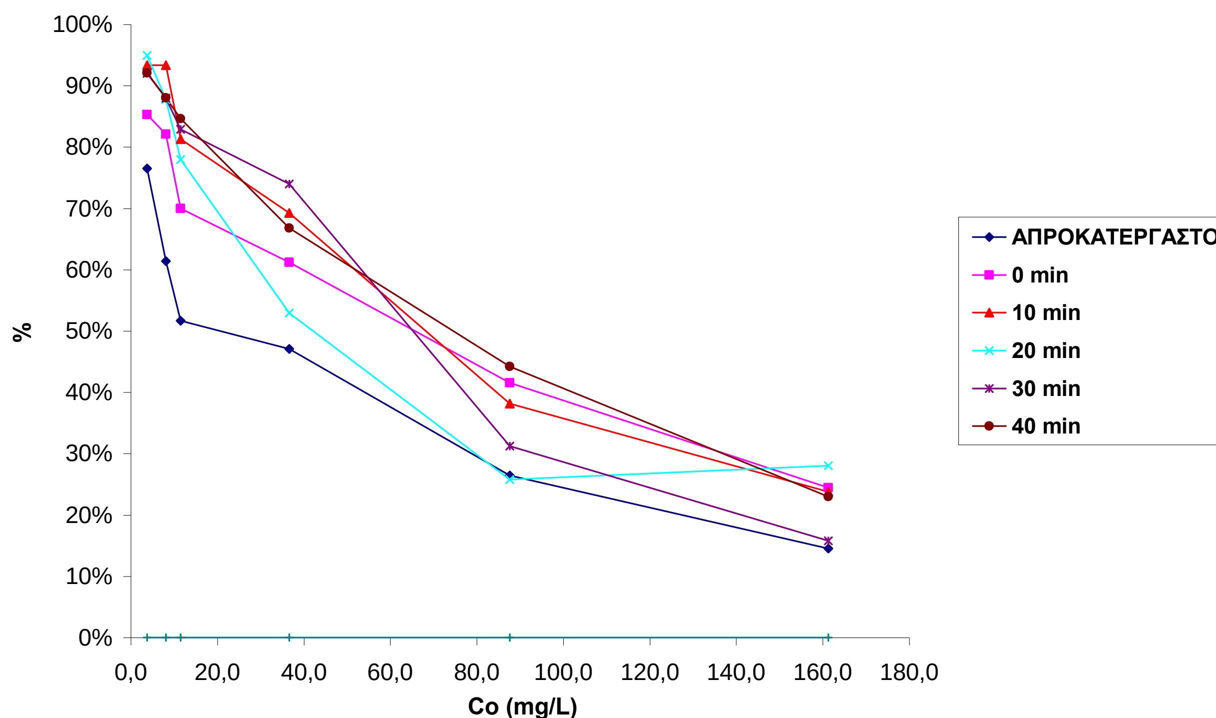
| | | qe (mg/g) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Co (mg/L)** | **ΑΠΡΟΚΑΤΕΡ** | **0 min** | **10 min** | **20 min** | **30 min** | **40 min** |
| 161,3 | 22,23 | 39,85 | 41,04 | 48,97 | 23,51 | 33,75 |
| 87,6 | 21,62 | 34,40 | 33,27 | 21,63 | 29,30 | 39,98 |
| 36,7 | 15,24 | 25,98 | 29,12 | 19,31 | 22,11 | 21,70 |
| 11,5 | 7,09 | 8,43 | 9,58 | 9,09 | 9,64 | 8,98 |
| 8,1 | 5,53 | 6,80 | 7,12 | 6,84 | 6,95 | 7,82 |
| 3,8 | 2,86 | 2,89 | 3,14 | 3,39 | 4,19 | 3,67 |




**Γράφημα 23:** Γραφική απεικόνιση του qe (mg/g) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C.

**Πίνακας 24 :** Παράθεση της % προσρόφησης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L).

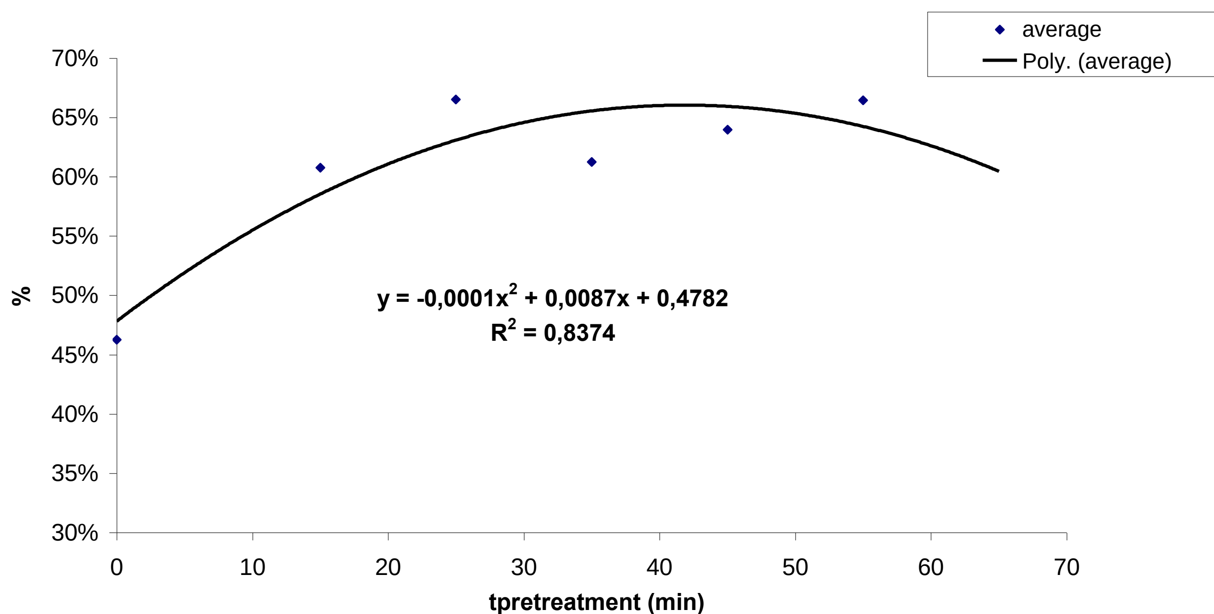
| | | % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Co (mg/L)** | **ΑΠΡΟΚΑΤΕΡ** | **0 min** | **10 min** | **20 min** | **30 min** | **40 min** |
| 161,3 | 15% | 24% | 24% | 28% | 16% | 23% |
| 87,6 | 26% | 42% | 38% | 26% | 31% | 44% |
| 36,7 | 47% | 61% | 69% | 53% | 74% | 67% |
| 11,5 | 52% | 70% | 81% | 78% | 83% | 85% |
| 8,1 | 61% | 82% | 93% | 88% | 88% | 88% |
| 3,8 | 76% | 85% | 93% | 95% | 92% | 92% |




**Γράφημα 24 :** Γραφική απεικόνιση της % προσρόφησης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C.

**Πίνακας 25:** Παράθεση της % προσρόφησης συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C.

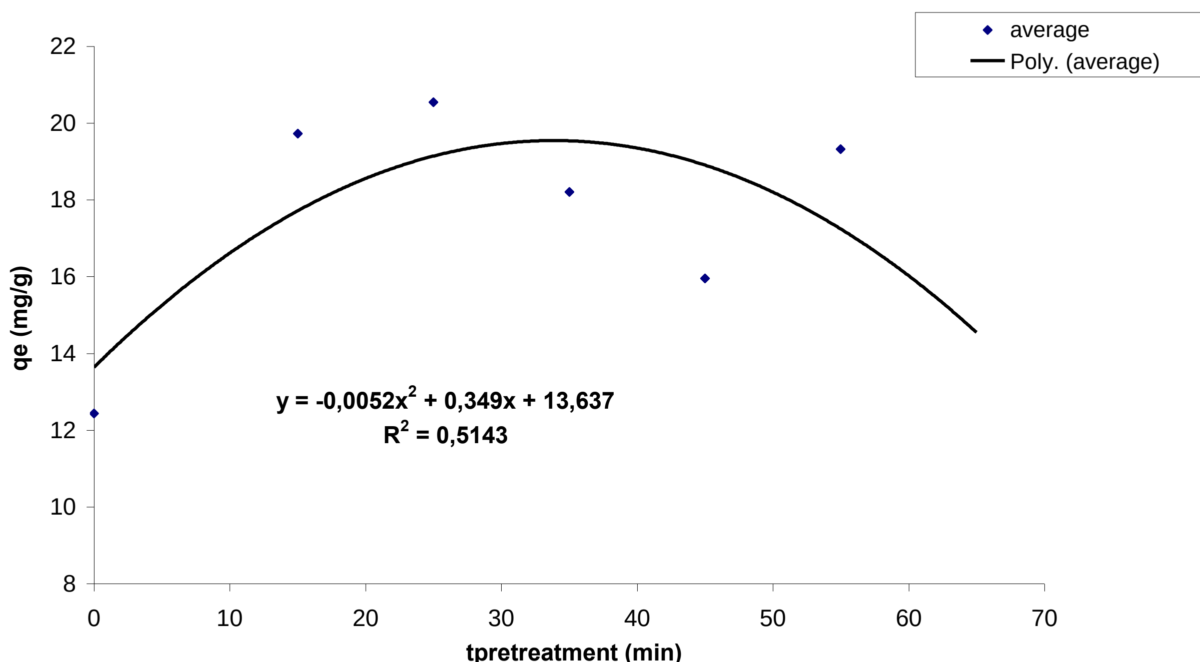
| % | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| t pretreatment | **161,3** | **87,6** | **36,7** | **11,5** | **8,1** | **3,8** | average |
| 0 | 15% | 26% | 47% | 52% | 61% | 76% | 46% |
| 15 | 24% | 42% | 61% | 70% | 82% | 85% | 61% |
| 25 | 24% | 38% | 69% | 81% | 93% | 93% | 67% |
| 35 | 28% | 26% | 53% | 78% | 88% | 95% | 61% |
| 45 | 16% | 31% | 74% | 83% | 88% | 92% | 64% |
| 55 | 23% | 44% | 67% | 85% | 88% | 92% | 66% |




**Γράφημα 25 :** Γραφική απεικόνιση της % προσρόφησης συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C.

**Πίνακας 26 :** Παράθεση του qe (mg/g) συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C.

| qe (mg/g) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| t pretreatment | **161,3** | **87,6** | **36,7** | **11,5** | **8,1** | **3,8** | average |
| 0 | 22,2 | 21,6 | 15,2 | 7,1 | 5,5 | 2,9 | 12,4 |
| 15 | 39,8 | 34,4 | 26,0 | 8,4 | 6,8 | 2,9 | 19,7 |
| 25 | 41,0 | 33,3 | 29,1 | 9,6 | 7,1 | 3,1 | 20,5 |
| 35 | 49,0 | 21,6 | 19,3 | 9,1 | 6,8 | 3,4 | 18,2 |
| 45 | 23,5 | 29,3 | 22,1 | 9,6 | 6,9 | 4,2 | 16,0 |
| 55 | 33,8 | 40,0 | 21,7 | 9,0 | 7,8 | 3,7 | 19,3 |




**Γράφημα 26:** Γραφική απεικόνιση του qe (mg/g) συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση $200^0$C.

**Συμπεράσματα**

Όπως φαίνεται από τον συγκεντρωτικό πίνακα για την ίδια αρχική συγκέντρωση διαλύματος, οι τιμές της σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης k, μεταξύ μικρότερου και μεγαλύτερου χρόνου προκατεργασίας σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση στους $200^oC$ για 0-40 min (μη συνυπολογιζομένου του χρόνου προθέρμανσης), δεν εμφανίζουν σαφή ανοδική ή καθοδική τάση, αλλά σε σχέση με το απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου είναι μεγαλύτερες (Γράφημα 19).

Η γραφική απεικόνιση του (μέσου ανά αραίωση όρου του) $k_{average}$ συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος, δείχνει ότι σε πυκνότερα διαλύματα αντιστοιχεί μικρότερο k. Στο Γράφημα 20 παρατηρούμε ότι το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης της βέλτιστης καμπύλης είναι 0,9728 υποδεικνύοντας πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών ($R^2$ >0,25).

Η βέλτιστη καμπύλη που περιγράφει τα πειραματικά σημεία δείχνει αύξηση του ρυθμού προσρόφησης καθώς αυξάνεται ο χρόνος προκατεργασίας μέχρι τα 40min. Στην ακραία επεξεργασία δηλαδή τα 50min παρατηρούμε μια μικρή μείωση.

Επιπλέον, η τιμή του τετραγώνου του συντελεστή συσχέτισης, $R^2$ = 0,8725 της καμπύλης δείχνει πως υπάρχει σημαντική συσχέτιση του χρόνου προκατεργασίας με το $k_{AVERAGE}$ (Γράφημα 21).

Στα Γραφήματα 22 και 23 είναι σαφής η σχέση του $C_e$ και $q_e$ , αντίστοιχα, με το $C_0$.

Στο Γράφημα 24 απεικονίζεται μείωση της % προσρόφησης (χρόνος προσρόφησης 2h) στα πυκνότερα διαλύματα σε σχέση με τα αραιότερα. Ως προς την συμπεριφορά, του πριονιδιού πεύκου αυτουδρόλυσης στους 200oC μπορούμε να πούμε ότι τα ποσοστά προσρόφησης αυτών είναι υψηλότερα από ότι για το απροκατέργαστο υλικό.

Στο τελευταίο Γράφημα 285 παρουσιάζεται η συσχέτιση του μέσου όρου της % προσρόφησης για όλες τις συγκεντρώσεις $C_0$ συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας. Καθώς αυξάνεται ο χρόνος προκατεργασίας παρατηρείται μία αύξηση και στη συνέχεια μια μείωση της % προσρόφησης. Ομοίως στο Γράφημα 26 όταν αυξάνεται ο χρόνος προκατεργασίας παρατηρείται αρχικά μία αύξηση και στη συνέχεια μια σταθερότητα του qe (mg/g).

**Βιβλιογραφία (References)**


🕮 Abo-Elela SI, el-Dib MA. Color removal via adsorption on wood shaving. Sci.Tot.Envir. 1987; 66: 269.

🕮 Allen SJ, Gan Q, Matthews R, Johnson PA. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. Biores.Techn. 2003; 88: 143.

🕮 Annadurai G, Juang R-S, Lee D-J. Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 2002; B92: 263.

🕮 Batzias F.A., D.K. Sidiras, Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, J Hazard. Mater. 114(1-3) (2004) 167.

🕮 Batzias F.A., D.K. Sidiras, Optimal design of adsorption tower equipped with a novel packed biomass bed for colouring-processes-wastewater treatment, CHISA 2004, Proc. 16th Intern. Congress of Chem. & Process Eng., 22-26 August 2004, Prague, Czech Republic.

🕮 Batzias FA, Sidiras DK. Wastewater Treatment with Gold Recovery through Adsorption by Activated Carbon. Water Pollution IV: Modelling, Measuring and

Prediction, Ed. Brebbia C.A., Series: Progress in Water Resources, WIT Press, Southampton, 2001; 3: 533.

🕮 Bohart GS, Adams EQ. Adsorption in columns. J.Chem.Soc. 1920; 42.

🕮 Carrillo F, Lis MJ, Valldeperas J. Sorption isotherms and behaviour of direct dyes on lyocel fibres. Dyes & Pigments. 2002; 53: 129.

🕮 Chubar A, Carvalho JR, Correia MJN. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004; 238: 51.

🕮 Chun L, Hongzhang C, Zuohu L. Adsorption of Cr(VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw. Proc.Biochem. 2003, in press.

🕮 Clark RM. Modeling TOC removal by GAC: The general logistic function. J. Am.Wat.Works Assoc. 1987; 79 (1): 33.

🕮 Crank G. The mathematics of diffusion. London, New York: Clarendon Press, 1993.

🕮 El-Shobaky GA, Youssef AM. Chemical activation of charcoals. Surface Techn. 1978; 7(3): 209.

🕮 Garg VK, Gupta R, Yadav A-B, Kumar R. Dye removal from aqueous solutions by adsorption on treated sawdust. Biores.Techn. 2003; 89: 121.

🕮 Hutchins RA. New method simplifies design of activated-carbon systems. Chem. Eng. 1973; 80 (19): 133.

🕮 Ibrahim NA, Hashem A, Abou-Shosha MH. Amination of wood sawdust for removing anionic dyes from aqueous solutions. Polym.-Plast.Techol.&Eng. 1997; 36(6): 963.

🕮 Jawaid MNA, Weber TW. Effect of mineral salts on adsorption and regeneration of activated carbon. Carbon. 1979; 17(2): 97.

🕮 Kannan N, Sundaram MM. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. Dyes & Pigments. 2001; 51: 25.

🕮 Low KS, Lee CK, Ng AY. Column study on the sorption of Cr(IV) using quaternized rice hall. Biores.Techn. 1999; 68: 205.

🕮 McKay G, Duri BA. Simplified model for the equilibrium adsorption of dyes from mixtures using activated carbon. Chem. Eng. &Proc. 1987; 22(3): 145.

🕮 Meshko V, Markovska L, Mincheva M, Rondrigues AE. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. Wat. Res. 2001; 35 (14): 3357.

Mohan SV, Rao NC, Karthikeyan J. Adsorption removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. J. Hazard. Mater. 2002; B90: 189.

Namasivayam C, Kumar MD, Begum RA. 'Waste' coir pith – a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. Biom.Bioenerg. 2001; 21: 477.

Namasivayam C, Radhika R, Suba S. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. Waste Management. 2001; 21: 381.

Nassar MM, Magdy YH. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. Chem. Eng. J. 1997; 66: 223.

Nassar MM. Intra-particle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch. Wat.Sci. & Techn. 1999; 40(7): 133.

Nigam P, Armour G, Banat IM, Singh D, Marchant R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. Biores.Techn. 2000; 72: 219.

Oulman CS. Logistic curve as a model for carbon bed design. J.Am.Wat. Works Assoc. 1980; 72(1): 50.

Poots VJP, McKay G, Healy JJ. Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent. J. Wat. Poll. Contr. Fed. 1978; 50 (5): 926.

Rajeshwarisivaraj, Sivakumar S, Senthilkumar P, Subburam V. Carbon from cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution. Biores.Techn. 2001; 80: 233.

Robinson, T, Chandran, B, Naidu G-S, Nigam, P. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-bath and in a continuous flow, packed-bed, reactor. Biores.Techn. 2002; 85: 43.

Robinson, T, Chandran, B, Nigam, P. Removal of dyes from a synthetic textile effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. Water Res. 2002; 36: 2824.

Robinson, T, Chandran, B. Nigam, P. The effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. Biores.Techn., 2002; 85: 119.

Saeman JF, Bubl JF, Harris EE., Quantitative saccharification of wood and cellulose. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1945; 17: 35.

Segal L, Greely JJ, Martin AE, Conrad CM. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. Textile Res. J. 1959 ; 29: 786.

Shukla A, Zhang Y-H, Dubey P, Margrave JL. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. J. Hazard. Mater. 2002; B95: 137.

Somogyi M. Notes on Sugar Determination. J. Biol. Chem. 1952; 195: 19.

Tappi Standards. Atlanta, Tappi Tests Methods, 1997.

Trivedi HC, Patel VM, Patel RD. Adsorption of cellulose triacetate on calcium silicate. Eur. Polym. J. 1973 ; 9 : 525.

Tsai WT, Chang CY, Lin MC, Chien SF, Sun HF, Hsieh MF. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by $ZnCl_2$ activation. Chemosphere. 2001; 45: 51.

Van Vliet BM, Weber WJ. Comparative performance of synthetic adsorbents and activated carbon for specific compound removal from wastewaters. J. Water Poll. Contr. Fed. 1981; 53 (11): 1585.

Walker GM, Weatherley LR. Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. Chem. Eng. J. 2001; 83: 201.

Walker GM, Weatherley LR. COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies. Chem.Eng.J. 2001; 84: 125.

## <u>ΠΕΙΡΑΜΑ 1: Πριονίδι spruce απροκατέργαστο</u>

| | |
|---|---|
| Πριονίδι | 0,5 gr |
| Methylene Blue 20 mg/L + νερό | 500 ml |
| Προσρόφηση ˚C | 100 ˚C |

| ) | **C 1** | **C 2** | **C 3** | **C 4** | **C 5** | **C 6** | **C 7** | **C 8** | **C 9** | **C 10** | **C 11** | **C 12** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 133,69 | 113,94 | 84,24 | 42,98 | 34,47 | 17,30 | 12,89 | 9,98 | 6,74 | 4,32 | 2,99 | 2,02 |
| 8,00 | 111,31 | 83,08 | 54,80 | 25,46 | 14,54 | 4,28 | 3,36 | 2,88 | 1,70 | 0,81 | 0,40 | 0,28 |
| | | | | | | | | | | | | |
| | 111,31 | 83,08 | 54,80 | 25,46 | 14,54 | 4,28 | 3,36 | 2,88 | 1,70 | 0,81 | 0,40 | 0,28 |
| | 22,39 | 30,87 | 29,45 | 17,52 | 19,93 | 13,02 | 9,52 | 7,09 | 5,04 | 3,51 | 2,58 | 1,74 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **Ce** | 2,0465 17 | 1,9194 87 | 1,7387 4 | 1,406 | 1,162 | 0,632 | 0,527 | 0,46 | 0,22 9 | -0,09 | -0,39 | -0,56 |
| **q** | 1,3499 86 | 1,4894 67 | 1,4690 6 | 1,244 | 1,3 | 1,115 | 0,979 | 0,85 1 | 0,70 2 | 0,546 | 0,412 | 0,24 |

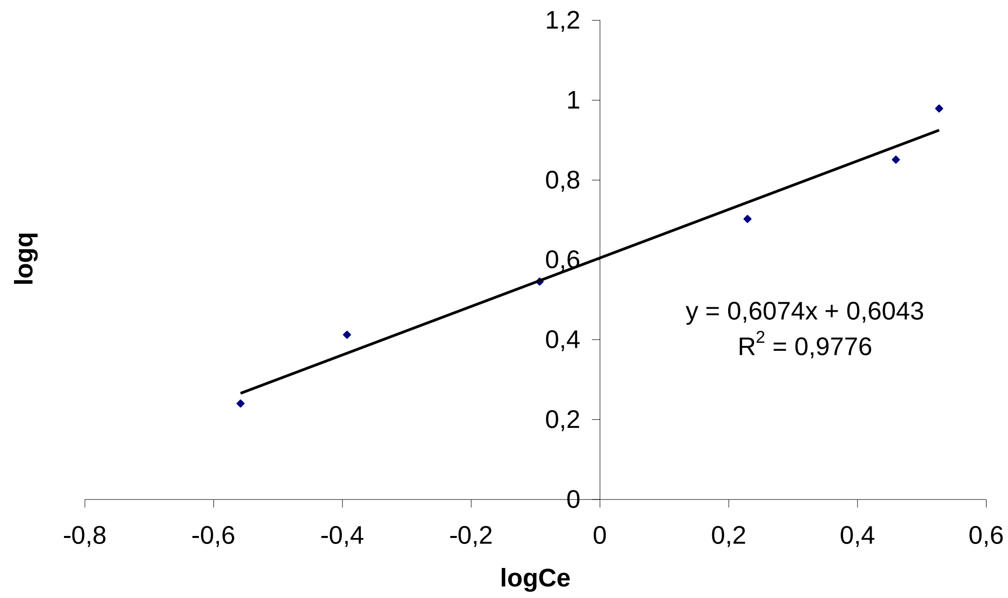
Για αραιά διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,6043** |
| **1/n** | **0,6074** |
| **KF** | **4,0211** |
| **n** | **1,6463** |
| **R** | **0,9888** |
| **$R^2$** | **0,9776** |

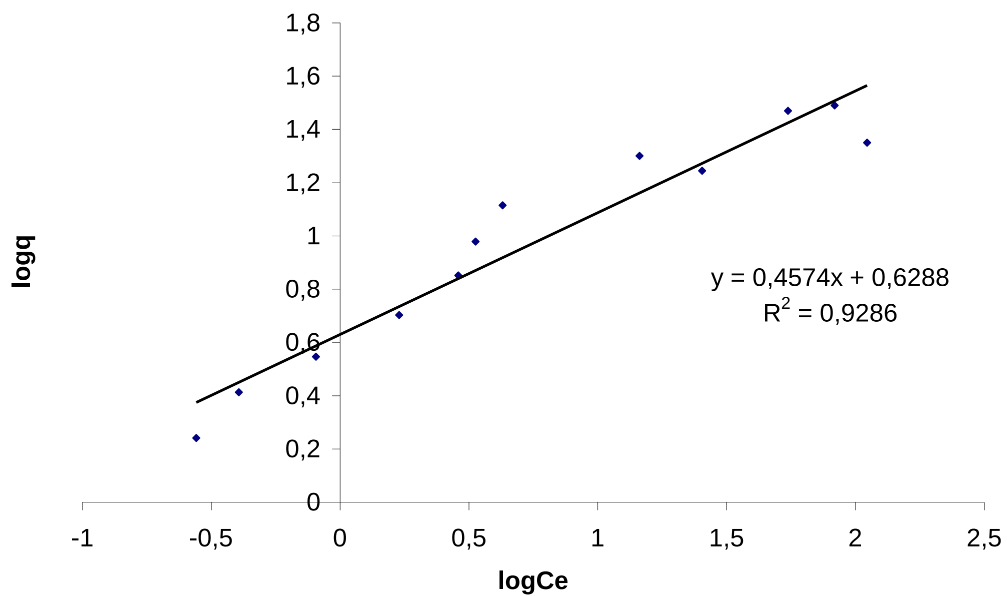
Για όλα τα διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | **0,628757** |
| **1/n** | **0,457399** |
| **KF** | **4,253602** |
| **n** | **2,186274** |
| **R** | **0,963642** |
| **$R^2$** | **0,928606** |

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:




Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



## ΠΕΙΡΑΜΑ 2: Στάχτη ελιάς

| | |
|---|---|
| Πριονίδι | 0,5 gr |
| Methylene Blue 20 mg/L + νερό | 500 ml |
| Προσρόφηση ˚C | 100 ˚C |

| ) | C 1 | C 2 | C 3 | C 4 | C 5 | C 6 | C 7 | C 8 | C 9 | C 10 | C 11 | C 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 140,10 | 97,41 | 78,13 | 49,14 | 33,61 | 18,74 | 12,55 | 9,69 | 7,08 | 4,26 | 3,16 | 1,46 |
| 8,00 | 124,95 | 94,44 | 73,07 | 44,51 | 26,30 | 13,07 | 9,51 | 6,77 | 5,44 | 3,50 | 2,30 | 1,02 |
| | | | | | | | | | | | | |
| | 124,95 | 94,44 | 73,07 | 44,51 | 26,30 | 13,07 | 9,51 | 6,77 | 5,44 | 3,50 | 2,30 | 1,02 |
| | 15,14 | 2,97 | 5,07 | 4,63 | 7,31 | 5,67 | 3,04 | 2,93 | 1,63 | 0,75 | 0,86 | 0,44 |
| | | | | | | | | | | | | |
| Ce | 2,096746 | 1,975148 | 1,86373 | 1,648 | 1,42 | 1,116 | 0,978 | 0,83 | 0,736 | 0,544 | 0,361 | 0,009 |
| q | 1,180268 | 0,472325 | 0,70469 | 0,666 | 0,864 | 0,754 | 0,482 | 0,466 | 0,213 | -0,12 | -0,07 | -0,36 |

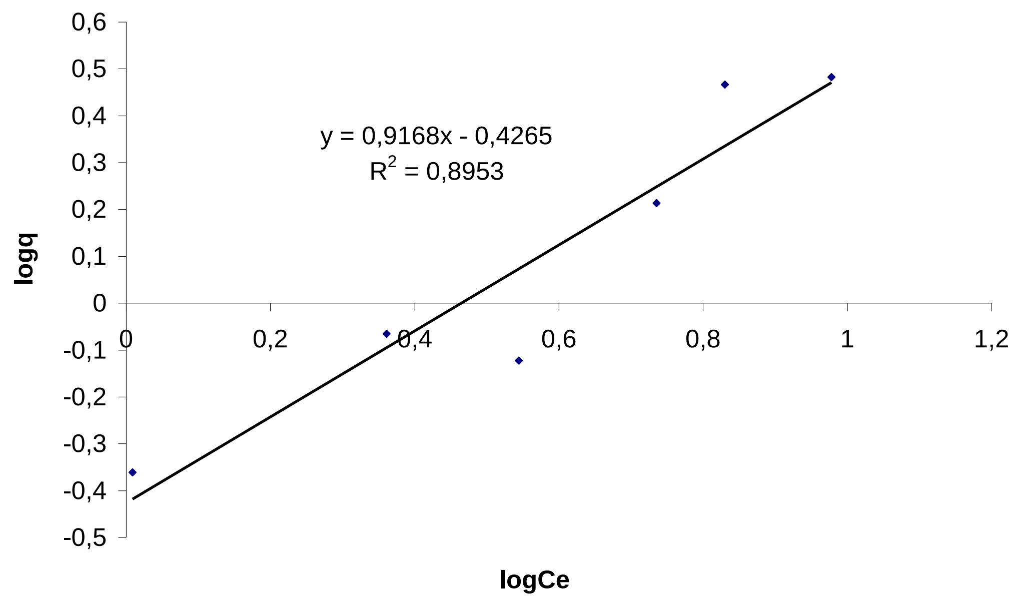
Για αραιά διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | -0,4265 |
| **1/n** | 0,9168 |
| **KF** | 0,3746 |
| **n** | 1,0907 |
| **R** | 0,9462 |
| **$R^2$** | 0,8953 |

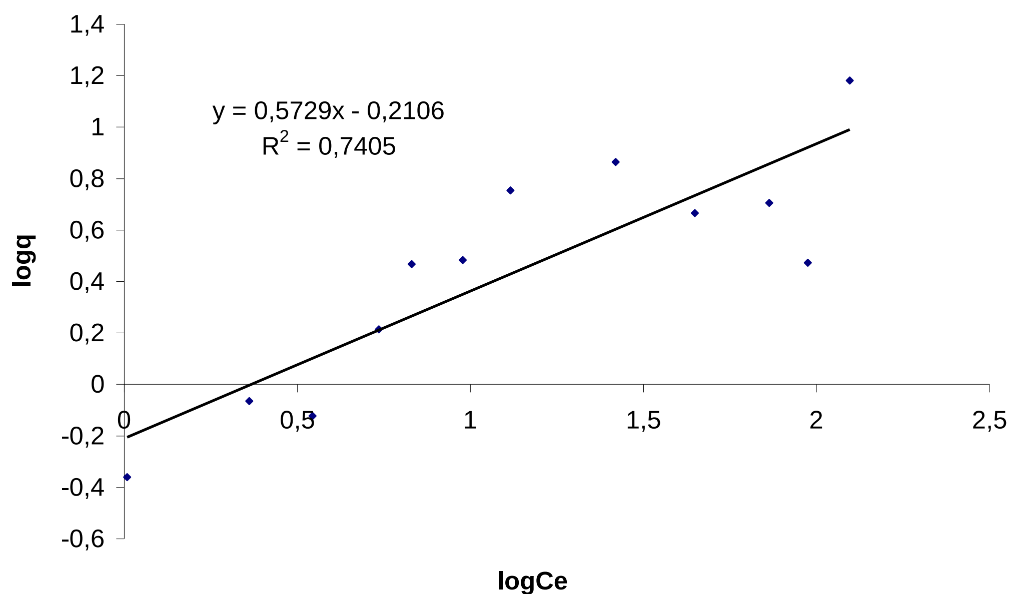
Για όλα τα διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | -0,21059 |
| **1/n** | 0,572908 |
| **KF** | 0,615757 |
| **n** | 1,745481 |
| **R** | 0,860552 |
| **$R^2$** | 0,74055 |

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:




## **ΠΕΙΡΑΜΑ 3: Στάχτη ελιάς Φ.Τ.**

| | |
|---|---|
| Πριονίδι | 0,5 gr |
| Methylene Blue 20 mg/L + νερό | 500 ml |
| Προσρόφηση °C | 100 °C |

| ) | C 1 | C 2 | C 3 | C 4 | C 5 | C 6 | C 7 | C 8 | C 9 | C 10 | C 11 | C 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 139,71 | 105,45 | 81,05 | 49,62 | 34,09 | 15,87 | 12,14 | 9,65 | 7,10 | 4,45 | 3,10 | 1,27 |
| 8,00 | 132,17 | 79,86 | 70,88 | 34,07 | 21,17 | 8,48 | 9,47 | 6,46 | 4,86 | 2,61 | 1,45 | 0,44 |
| | | | | | | | | | | | | |
| | 132,17 | 79,86 | 70,88 | 34,07 | 21,17 | 8,48 | 9,47 | 6,46 | 4,86 | 2,61 | 1,45 | 0,44 |
| | 7,54 | 25,60 | 10,17 | 15,56 | 12,92 | 7,40 | 2,67 | 3,19 | 2,24 | 1,84 | 1,64 | 0,83 |
| | | | | | | | | | | | | |
| Ce | 2,121137 | 1,902302 | 1,85054 | 1,532 | 1,326 | 0,928 | 0,976 | 0,81 | 0,687 | 0,416 | 0,163 | -0,35 |
| q | 0,877421 | 1,408159 | 1,00741 | 1,192 | 1,111 | 0,869 | 0,427 | 0,503 | 0,35 | 0,265 | 0,215 | -0,08 |

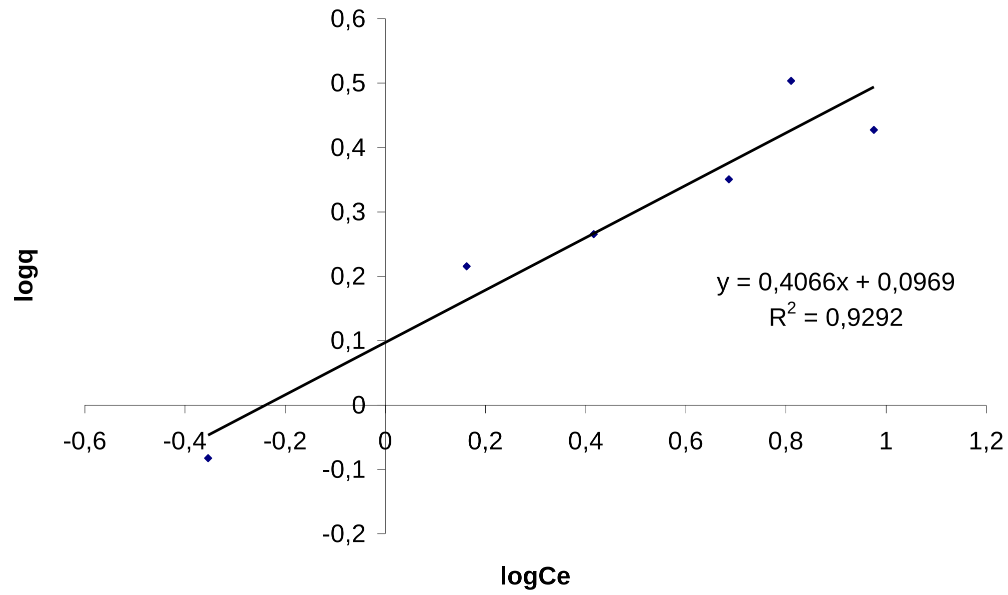
Για αραιά διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | 0,0969 |
| **1/n** | 0,4066 |
| **KF** | 1,2499 |
| **n** | 2,4592 |
| **R** | 0,9639 |
| **$R^2$** | 0,9292 |

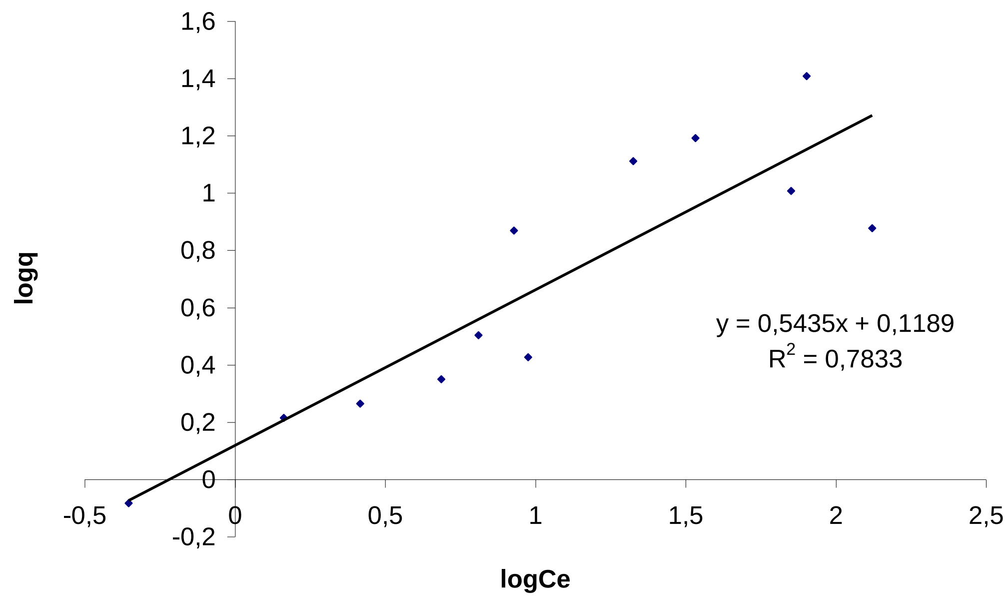
Για όλα τα διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | 0,11889 |
| **1/n** | 0,543519 |
| **KF** | 1,314891 |
| **n** | 1,839862 |
| **R** | 0,885033 |
| **$R^2$** | 0,783283 |

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:




Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



## **ΠΕΙΡΑΜΑ 4: Φύκια**

| | |
|---|---|
| Πριονίδι | 0,5 gr |
| Methylene Blue 20 mg/L + νερό | 500 ml |
| Προσρόφηση ˚C | 100 ˚C |

| ) | C 1 | C 2 | C 3 | C 4 | C 5 | C 6 | C 7 | C 8 | C 9 | C 10 | C 11 | C 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 141,30 | 108,78 | 79,73 | 48,05 | 35,46 | 16,00 | 12,03 | 9,42 | 6,79 | 4,45 | 3,04 | 1,60 |
| 8,00 | 46,50 | 34,15 | 21,09 | 9,31 | 6,77 | 2,79 | 2,11 | 1,49 | 0,89 | 0,59 | 0,41 | 0,39 |
| | | | | | | | | | | | | |
| | 46,50 | 34,15 | 21,09 | 9,31 | 6,77 | 2,79 | 2,11 | 1,49 | 0,89 | 0,59 | 0,41 | 0,39 |
| | 94,80 | 74,63 | 58,64 | 38,74 | 28,69 | 13,20 | 9,92 | 7,94 | 5,91 | 3,87 | 2,64 | 1,20 |
| | | | | | | | | | | | | |
| Ce | 1,667415 | 1,53335 | 1,32412 | 0,969 | 0,831 | 0,446 | 0,324 | 0,172 | -0,05 | -0,23 | -0,39 | -0,4 |
| q | 1,976814 | 1,87292 | 1,7682 | 1,588 | 1,458 | 1,121 | 0,996 | 0,9 | 0,771 | 0,587 | 0,421 | 0,08 |

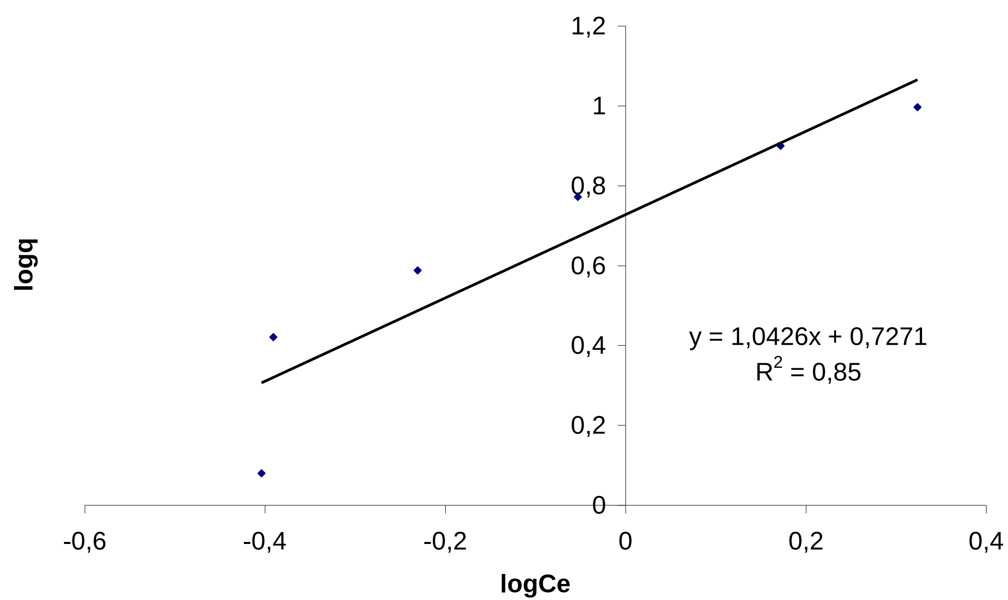
Για αραιά διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | 0,7271 |
| **1/n** | 1,0426 |
| **KF** | 5,3343 |
| **n** | 0,9592 |
| **R** | 0,9219 |
| **$R^2$** | 0,8500 |

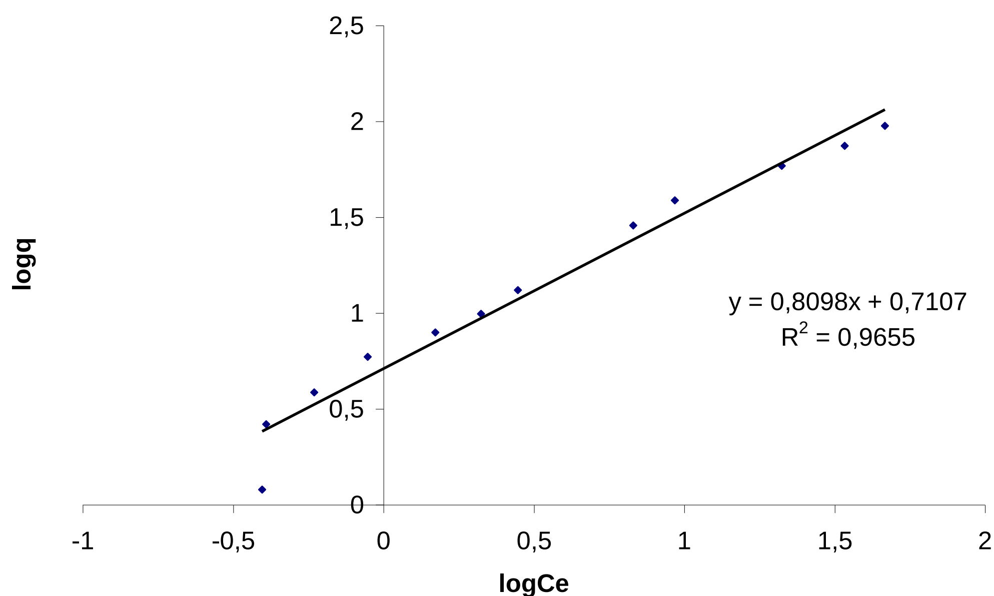
Για όλα τα διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | 0,710719 |
| **1/n** | 0,809791 |
| **KF** | 5,137109 |
| **n** | 1,234886 |
| **R** | 0,982619 |
| **$R^2$** | 0,96554 |

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:




Γράφημα όλων των διαλυμάτων:




## ΠΕΙΡΑΜΑ 5: Κουκούτσια ροδάκινο

| | |
|---|---|
| Πριονίδι | 0,5 gr |
| Methylene Blue 20 mg/L + νερό | 500 ml |
| Προσρόφηση °C | 100 °C |

| ) | C 1 | C 2 | C 3 | C 4 | C 5 | C 6 | C 7 | C 8 | C 9 | C 10 | C 11 | C 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 139,04 | 108,98 | 82,06 | 52,76 | 37,53 | 31,58 | 12,02 | 9,32 | 6,59 | 4,53 | 2,85 | 1,64 |
| 8,00 | 123,81 | 102,35 | 69,46 | 38,58 | 11,43 | 10,12 | 9,49 | 5,80 | 5,18 | 3,71 | 1,88 | 1,06 |
| | | | | | | | | | | | | |
| | 123,81 | 102,35 | 69,46 | 38,58 | 11,43 | 10,12 | 9,49 | 5,80 | 5,18 | 3,71 | 1,88 | 1,06 |
| | 15,23 | 6,62 | 12,60 | 14,18 | 26,09 | 21,46 | 2,53 | 3,52 | 1,41 | 0,81 | 0,97 | 0,58 |
| | | | | | | | | | | | | |
| Ce | 2,0927 72 | 2,0100 94 | 1,8417 1 | 1,586 | 1,058 | 1,005 | 0,977 | 0,763 | 0,715 | 0,57 | 0,27 3 | 0,02 4 |
| q | 1,1826 04 | 0,8210 88 | 1,1003 8 | 1,152 | 1,417 | 1,332 | 0,402 | 0,546 | 0,15 | -0,09 | -0,01 | -0,23 |

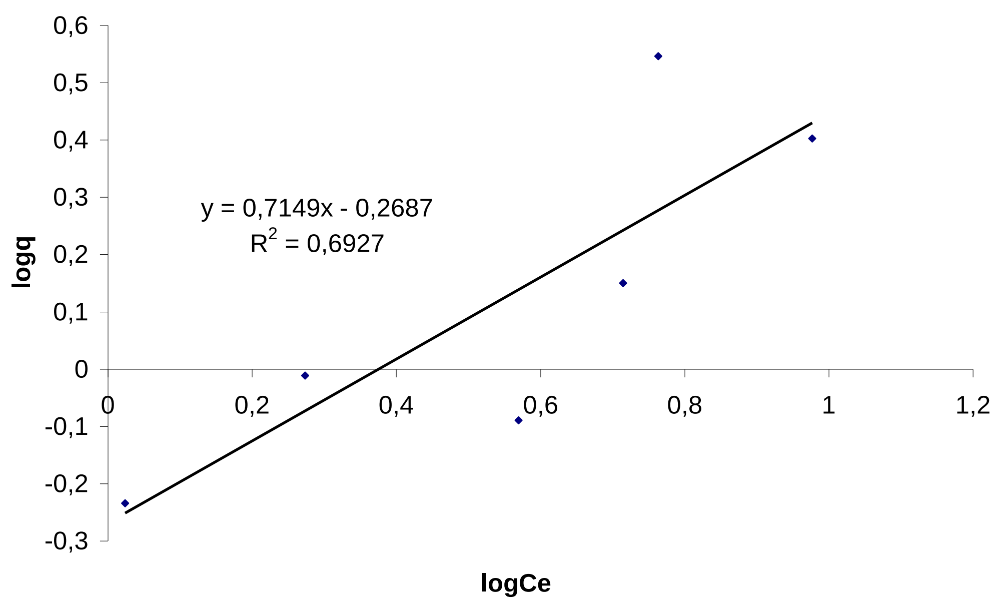
Για αραιά διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | -0,2687 |
| **1/n** | 0,7149 |
| **KF** | 0,5387 |
| **n** | 1,3988 |
| **R** | 0,8323 |
| **$R^2$** | 0,6927 |

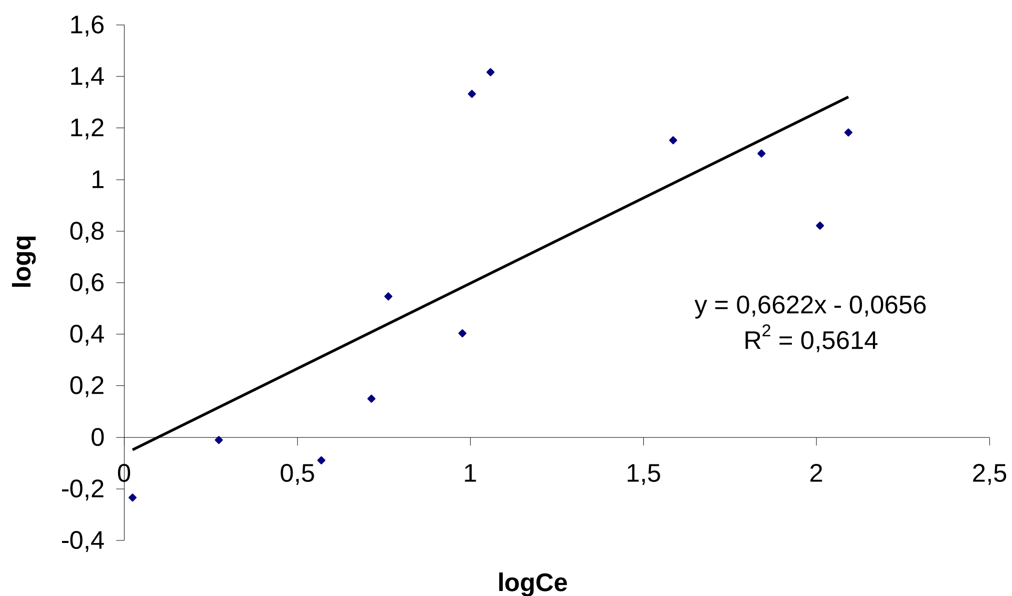
Για όλα τα διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | -0,06556 |
| **1/n** | 0,662242 |
| **KF** | 0,859879 |
| **n** | 1,510021 |
| **R** | 0,74926 |
| **$R^2$** | 0,56139 |

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:




Γράφημα όλων των διαλυμάτων:




**<u>ΠΕΙΡΑΜΑ 6: Φακή απροκατέργαστη</u>**

| | |
|---|---|
| Πριονίδι | 0,5 gr |
| Methylene Blue 20 mg/L + νερό | 500 ml |
| Προσρόφηση ˚C | 100 ˚C |

| ) | C 1 | C 2 | C 3 | C 4 | C 5 | C 6 | C 7 | C 8 | C 9 | C 10 | C 11 | C 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 144,05 | 109,44 | 84,03 | 53,55 | 37,02 | 21,71 | 12,80 | 10,20 | 7,63 | 4,69 | 3,39 | 1,80 |
| 8,00 | 86,42 | 65,80 | 25,38 | 12,06 | 8,59 | 6,88 | 4,69 | 4,54 | 4,08 | 2,64 | 1,77 | 1,13 |
| | | | | | | | | | | | | |
| | 86,42 | 65,80 | 25,38 | 12,06 | 8,59 | 6,88 | 4,69 | 4,54 | 4,08 | 2,64 | 1,77 | 1,13 |
| | 57,63 | 43,64 | 58,64 | 41,50 | 28,43 | 14,83 | 8,11 | 5,65 | 3,55 | 2,04 | 1,62 | 0,68 |
| | | | | | | | | | | | | |
| Ce | 1,93662 | 1,818232 | 1,40453 | 1,081 | 0,934 | 0,838 | 0,671 | 0,657 | 0,61 | 0,422 | 0,248 | 0,052 |
| q | 1,760616 | 1,639915 | 1,76822 | 1,618 | 1,454 | 1,171 | 0,909 | 0,752 | 0,551 | 0,311 | 0,209 | -0,17 |

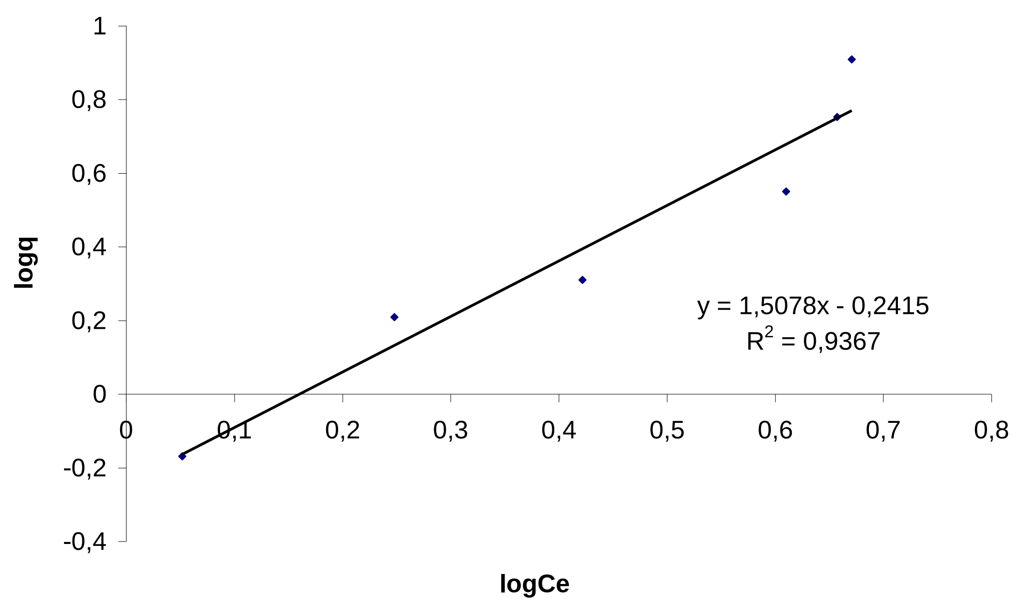
Για αραιά διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | -0,2415 |
| **1/n** | 1,5078 |
| **KF** | 0,5734 |
| **n** | 0,6632 |
| **R** | 0,9678 |
| **$R^2$** | 0,9367 |

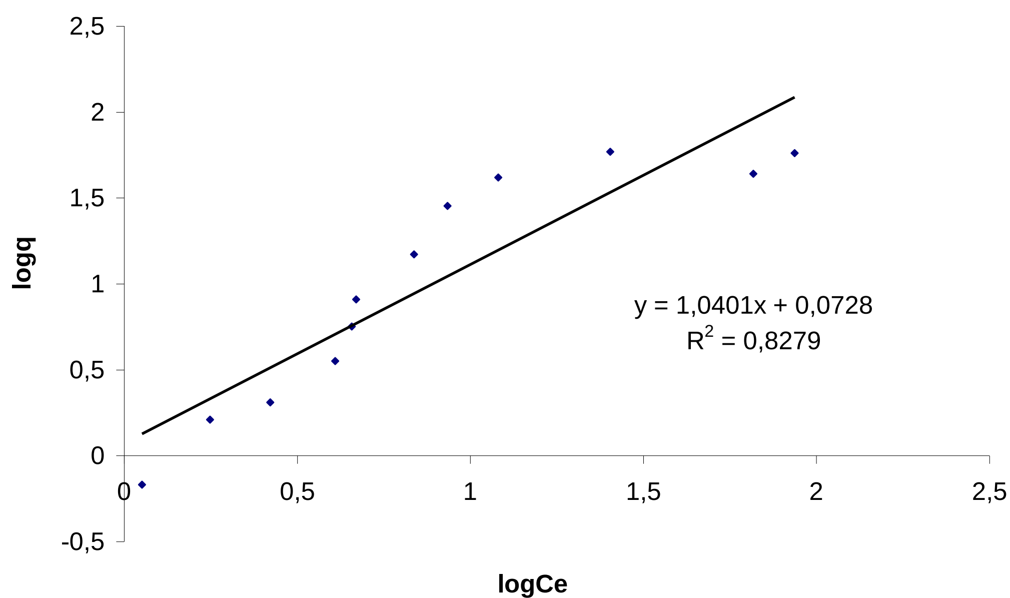
Για όλα τα διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | 0,072773 |
| **1/n** | 1,040063 |
| **KF** | 1,182425 |
| **n** | 0,96148 |
| **R** | 0,909878 |
| **$R^2$** | 0,827878 |

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:




## ΠΕΙΡΑΜΑ 7: Φακή αλεσμένη με σφαιρόμηλο για 15min

| | |
|---|---|
| Πριονίδι | 0,5 gr |
| Methylene Blue 20 mg/L + νερό | 500 ml |
| Προσρόφηση ˚C | 100 ˚C |

| ) | C 1 | C 2 | C 3 | C 4 | C 5 | C 6 | C 7 | C 8 | C 9 | C 10 | C 11 | C 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 137,68 | 109,52 | 81,88 | 53,58 | 36,56 | 14,59 | 12,79 | 9,89 | 6,98 | 4,39 | 3,25 | 1,58 |
| 8,00 | 22,41 | 6,72 | 7,18 | 2,96 | 2,59 | 2,84 | 3,63 | 3,00 | 3,63 | 2,08 | 1,38 | 0,70 |
| | | | | | | | | | | | | |
| | 22,41 | 6,72 | 7,18 | 2,96 | 2,59 | 2,84 | 3,63 | 3,00 | 3,63 | 2,08 | 1,38 | 0,70 |
| | 115,27 | 102,79 | 74,71 | 50,62 | 33,98 | 11,75 | 9,17 | 6,89 | 3,35 | 2,31 | 1,87 | 0,88 |
| | | | | | | | | | | | | |
| Ce | 1,3504 26 | 0,8276 42 | 0,8558 2 | 0,472 | 0,413 | 0,453 | 0,559 | 0,477 | 0,56 | 0,317 | 0,13 9 | -0,16 |

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2,061729 | 2,011967 | 1,87338 | 1,704 | 1,531 | 1,07 | 0,962 | 0,838 | 0,525 | 0,364 | 0,272 | -0,06 |

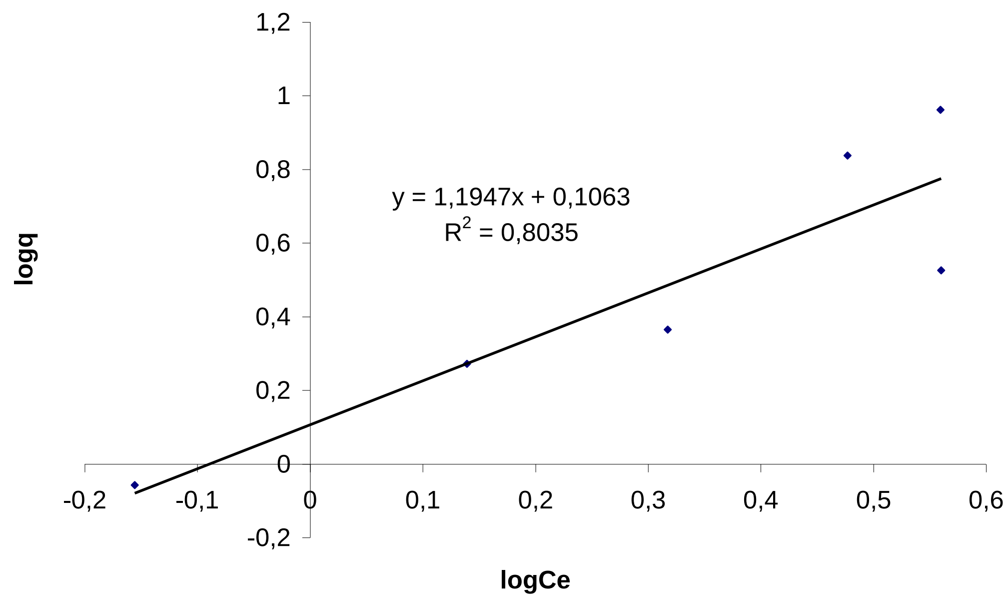
Για αραιά διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | 0,1063 |
| **1/n** | 1,1947 |
| **KF** | 1,2773 |
| **n** | 0,8370 |
| **R** | 0,8964 |
| **$R^2$** | 0,8035 |

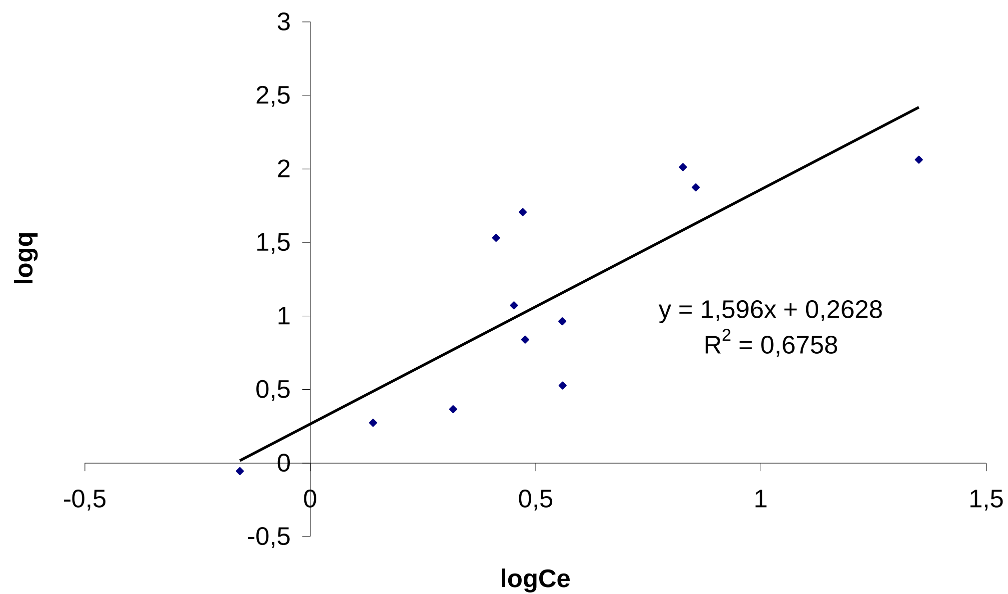
Για όλα τα διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | 0,262804 |
| **1/n** | 1,595953 |
| **KF** | 1,831487 |
| **n** | 0,626585 |
| **R** | 0,822097 |
| **$R^2$** | 0,675844 |

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:




Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



## **ΠΕΙΡΑΜΑ 8: Φελός αλεσμένος**

| | |
|---|---|
| Πριονίδι | 0,5 gr |
| Methylene Blue 20 mg/L + νερό | 500 ml |
| Προσρόφηση ˚C | 100 ˚C |

| **)** | **C 1** | **C 2** | **C 3** | **C 4** | **C 5** | **C 6** | **C 7** | **C 8** | **C 9** | **C 10** | **C 11** | **C 12** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 137,21 | 109,42 | 86,93 | 53,13 | 36,24 | 18,03 | 12,97 | 10,09 | 7,00 | 4,30 | 3,05 | 1,63 |
| 8,00 | 121,32 | 81,05 | 48,55 | 30,43 | 18,36 | 5,92 | 1,59 | 1,11 | 1,24 | 0,75 | 0,58 | 0,41 |
| | | | | | | | | | | | | |
| | 121,32 | 81,05 | 48,55 | 30,43 | 18,36 | 5,92 | 1,59 | 1,11 | 1,24 | 0,75 | 0,58 | 0,41 |
| | 15,90 | 28,36 | 38,37 | 22,70 | 17,88 | 12,11 | 11,38 | 8,98 | 5,76 | 3,54 | 2,47 | 1,22 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **Ce** | 2,083924 | 1,908778 | 1,68623 | 1,483 | 1,264 | 0,772 | 0,201 | 0,046 | 0,094 | -0,12 | -0,23 | -0,39 |
| **q** | 1,201276 | 1,452776 | 1,58403 | 1,356 | 1,252 | 1,083 | 1,056 | 0,953 | 0,76 | 0,549 | 0,392 | 0,085 |

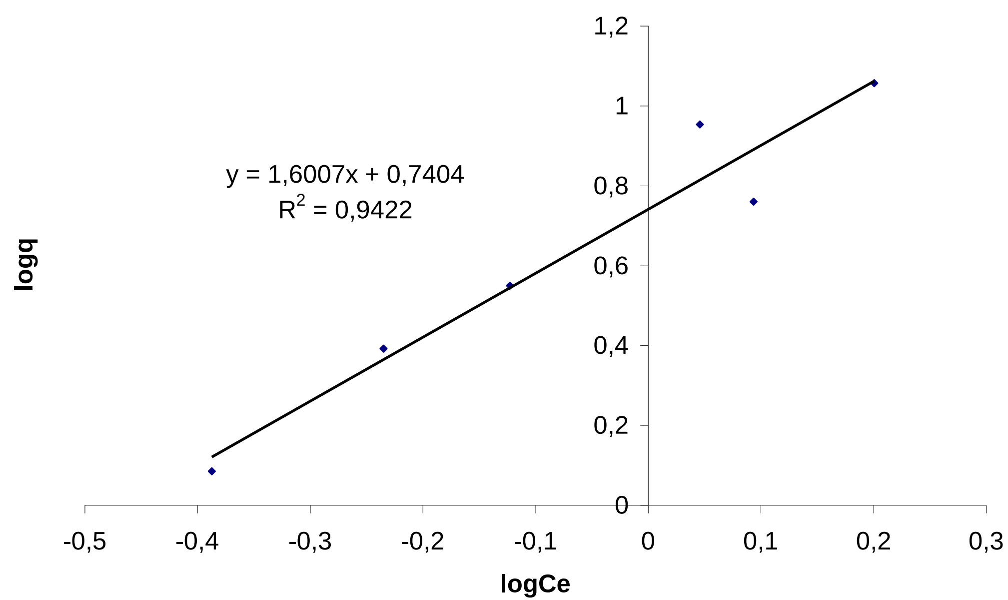
Για αραιά διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | 0,7404 |
| **1/n** | 1,6007 |
| **KF** | 5,5011 |
| **n** | 0,6247 |
| **R** | 0,9707 |
| **$R^2$** | 0,9422 |

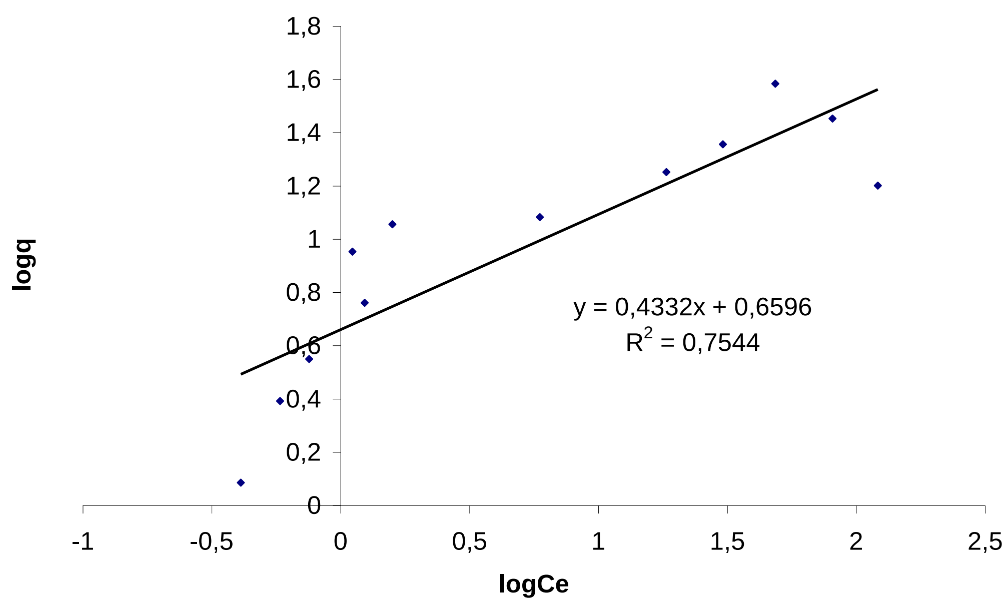
Για όλα τα διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | 0,659616 |
| **1/n** | 0,433181 |
| **KF** | 4,566842 |
| **n** | 2,308503 |
| **R** | 0,868553 |
| **$R^2$** | 0,754384 |

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:




## **ΠΕΙΡΑΜΑ 9: Άχυρο ρεβιθιού**

| | |
|---|---|
| Άχυρο | 0,5 gr |
| Methylene Blue 20 mg/L + νερό | 500 ml |
| Προσρόφηση ˚C | 100 ˚C |

| ) | C 1 | C 2 | C 3 | C 4 | C 5 | C 6 | C 7 | C 8 | C 9 | C 10 | C 11 | C 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 146,92 | 111,48 | 81,25 | 51,22 | 34,60 | 17,30 | 14,05 | 9,77 | 6,90 | 4,60 | 3,03 | 1,86 |
| 8,00 | 60,69 | 21,94 | 33,34 | 8,43 | 7,56 | 6,93 | 3,69 | 3,95 | 2,70 | 1,92 | 1,16 | 0,69 |
| | | | | | | | | | | | | |
| | 60,69 | 21,94 | 33,34 | 8,43 | 7,56 | 6,93 | 3,69 | 3,95 | 2,70 | 1,92 | 1,16 | 0,69 |
| | 86,23 | 89,54 | 47,91 | 42,79 | 27,04 | 10,37 | 10,37 | 5,82 | 4,20 | 2,67 | 1,88 | 1,17 |
| | | | | | | | | | | | | |
| Ce | 1,7831 23 | 1,3413 03 | 1,5230 1 | 0,926 | 0,879 | 0,841 | 0,567 | 0,596 | 0,431 | 0,284 | 0,06 3 | -0,16 |

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **q** | 1,935644 | 1,952002 | 1,6804 | 1,631 | 1,432 | 1,016 | 1,016 | 0,765 | 0,623 | 0,427 | 0,273 | 0,067 |

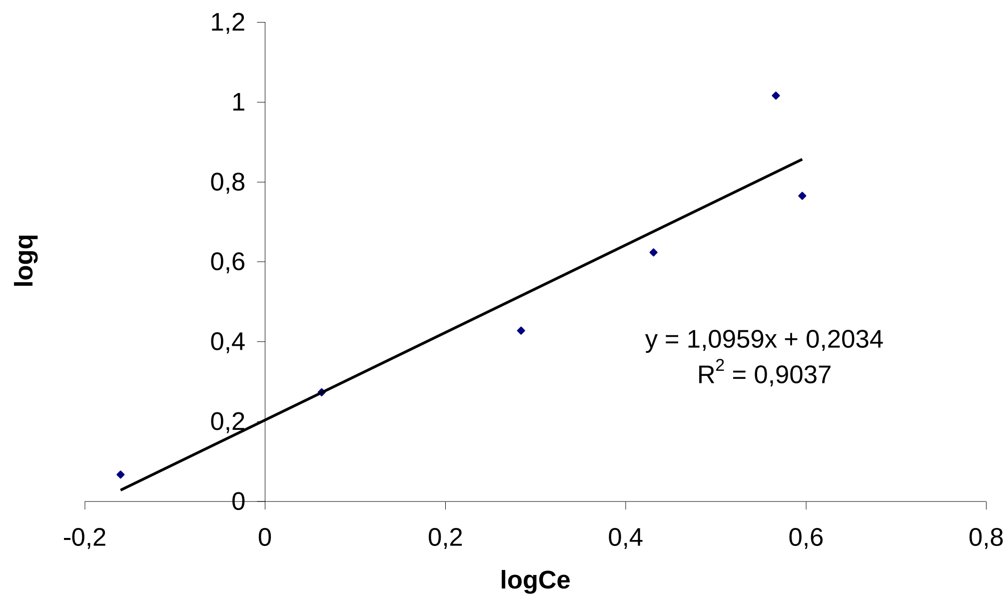
Για αραιά διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | 0,2034 |
| **1/n** | 1,0959 |
| **KF** | 1,5973 |
| **n** | 0,9125 |
| **R** | 0,9506 |
| **$R^2$** | 0,9037 |

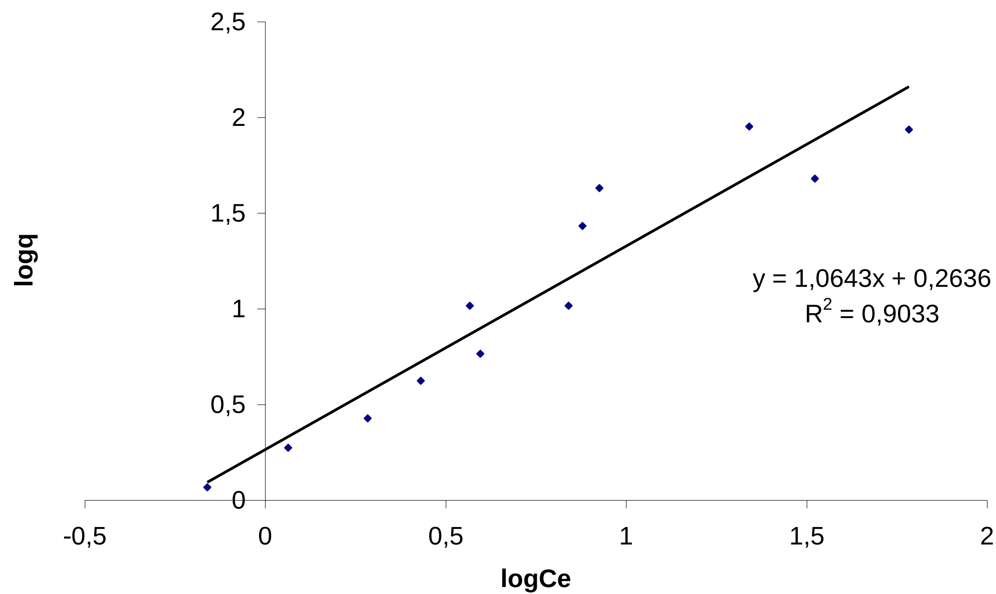
Για όλα τα διαλύματα:

| | |
|---|---|
| **logKF** | 0,263581 |
| **1/n** | 1,064261 |
| **KF** | 1,834769 |
| **n** | 0,93962 |
| **R** | 0,950407 |
| **$R^2$** | 0,903273 |

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:

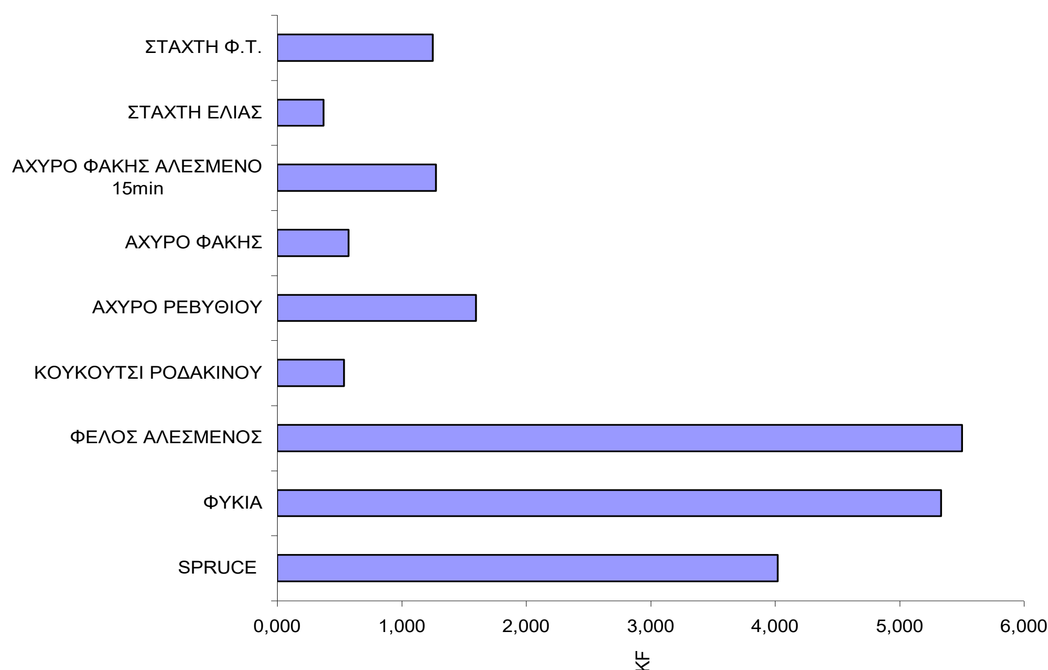



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:

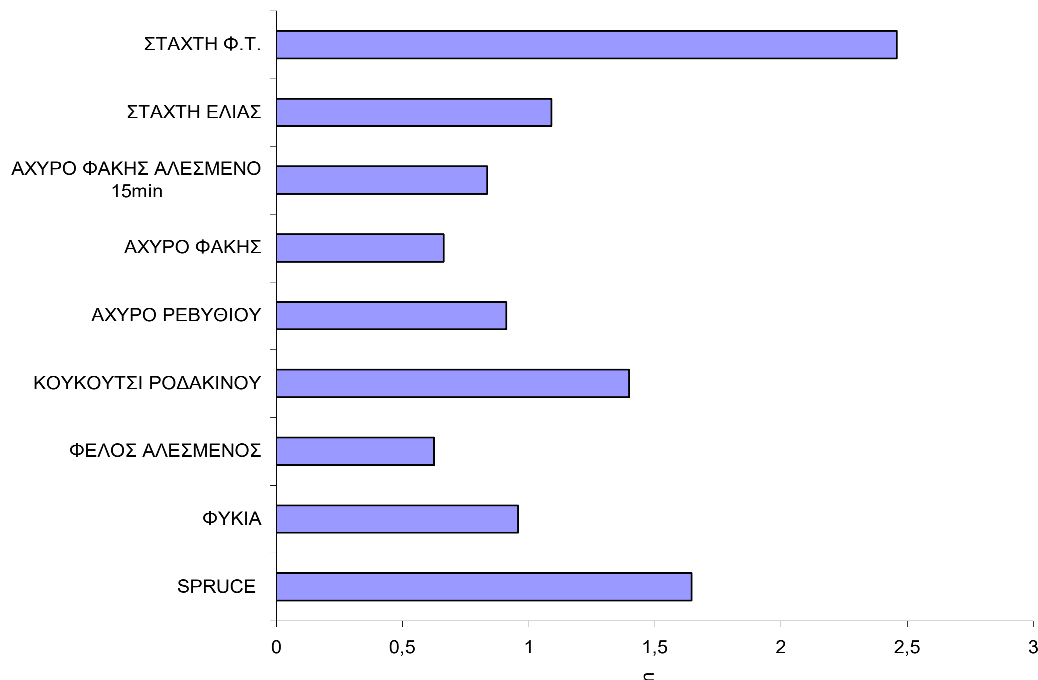


**ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΡΑΙΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ**

| ΥΛΙΚΑ | SPRUCE | ΦΥΚΙΑ | ΦΕΛΟΣ ΑΛΕΣΜΕΝΟΣ | ΚΟΥΚΟΥΤΣΙ ΡΟΔΑΚΙΝΟ | ΑΧΥΡΟ ΡΕΒΙΘΙΟΥ | ΑΧΥΡΟ ΦΑΚΗΣ | ΑΧΥΡΟ ΦΑΚΗΣ ΑΛΕΣΜΕΝΟ | ΣΤΑΧΤΗ ΕΛΙΑΣ | ΣΤΑΧΤΗ ΕΛΙΑΣ Φ.Τ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $logK_F$ | 0,6043 | 0,7271 | 0,7404 | -0,2687 | 0,2034 | -0,2415 | 0,1063 | -0,4265 | 0,0969 |
| 1/n | 0,6074 | 1,0426 | 1,6007 | 0,7149 | 1,0959 | 1,5078 | 1,1947 | 0,9168 | 0,4066 |
| $K_F$ | 4,0211 | 5,3343 | 5,5011 | 0,5387 | 1,5973 | 0,5734 | 1,2773 | 0,3746 | 1,2499 |
| n | 1,6463 | 0,9592 | 0,6247 | 1,3988 | 0,9125 | 0,6632 | 0,8370 | 1,0907 | 2,4592 |
| R | 0,9888 | 0,9219 | 0,9707 | 0,8323 | 0,9506 | 0,9678 | 0,8964 | 0,9462 | 0,9639 |
| $R^2$ | 0,9776 | 0,8500 | 0,9422 | 0,6927 | 0,9037 | 0,9367 | 0,8035 | 0,8953 | 0,9292 |




**Γράφημα 1**: Γραφική απεικόνιση της παραμέτρου KF της ισόθερμης Freundlich συναρτήσει των προσροφητικών υλικών που χρησιμοποιήσαμε.




**Γράφημα 2**: Γραφική απεικόνιση του n της ισόθερμης Freundlich συναρτήσει των προσροφητικών υλικών που χρησιμοποιήσαμε.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τα διαγράμματα των πειραμάτων επιβεβαιώνεται η ισχύς της εξίσωσης του Freundlich για αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις.

Παράλληλα, από τα συγκεντρωτικά διαγράμματα των αραιών διαλυμάτων, που παρατίθενται παραπάνω, παρατηρούμε:

- Για το γράφημα 1που αφορά τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήσαμε παρατηρούμε ότι η capacity KF έχει μεγαλύτερη τιμή για τον αλεσμένο φελό ενώ τη μικρότερη για στάχτη ελιάς.
- Επίσης, για το γράφημα 2 που αφορά τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήσαμε παρατηρούμε το n *της ισόθερμης Freundlich* έχει μέγιστο για στάχτη ελιάς Φ.Τ ενώ ελάχιστο έχει για δυο υλικά άχυρο φακής και φελό αλεσμένο.



**Πειραματική διαδικασία**

i. Τοποθετούμε 25 L δλμ Methylene Blue στο δοχείο τροφοδοσίας

ii. Γεμίζουμε την στήλη με το προσροφητικό υλικό και την κλείνουμε στεγανά

iii. Αντλούμε με την αντλία κενού το δλμ Methylene Blue έτσι ώστε να εισρέει από τον πυθμένα της στήλης και να εκρέει από την κορυφή, με σταθερό ρυθμό

iv. Συλλέγουμε το δλμ Methylene Blue εντός της φιάλης κενού, το ογκομετρούμε τακτικά (π.χ. κάθε 250 mL), παίρνουμε δείγμα περίπου 10 ml από το δλμ με σιφόνι και το τοποθετούμε σε δοκιμαστικό σωλήνα

v. Αφού γεμίσουμε 5 δοκιμαστικούς σωλήνες παίρνουμε 3,5 ml από τον καθένα και γεμίζουμε 5 κυβέτες στο «Καρουσέλ» (η 1$^{η}$ από τις 6 κυβέτες γεμίζεται με νερό απιονισμένο)

vi. Μετράμε την ABS (απορρόφηση) σε κάθε δείγμα με το φασματοφωτόμετρο UV/VIS για μήκος κύματος $\lambda = 664\,nm$ για το methylene blue και αποθηκεύουμε τις τιμές.

vii. Την κάθε μέτρηση ακολουθεί αποθήκευση των τιμών.

**Επεξεργασία των Πειραματικών Αποτελεσμάτων**

Καταγράφουμε τις μετρήσεις (απορρόφηση ABS, συγκέντρωση C) που προέκυψαν. Θα ισχύει:

$$\left(\frac{C_i}{C}\right)^{n-1} - 1 = A \cdot e^{-r \cdot t}$$

Η παραπάνω σχέση λογαριθμιζόμενη δίνει: $\ln\left[\left(\frac{C_i}{C}\right)^{n-1} - 1\right] = \ln A - r \cdot t$

Η οποία με γραμμική παλινδρόμηση δίνει τις τιμές του Α και του r για τη βέλτιστη προσαρμογή θεωρητικής καμπύλης και πειραματικών αποτελεσμάτων. Επίσης η αρχική σχέση μπορεί να επιλυθεί ως προς C και να χρησιμοποιηθεί για τον

$$C_{\theta\varepsilon\omega\rho} = C_i \cdot \left(A \cdot e^{-r \cdot t} + 1\right)^{-\frac{1}{n-1}}$$

υπολογισμό της θεωρητικής τιμής της συγκέντρωσης $C_{\theta\varepsilon\omega\rho}$:

Η οποία παραγωγιζόμενη δίνει:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{A}{n-1} C_i \cdot \left(A \cdot e^{-r \cdot t} + 1\right)^{-\frac{1}{n-1} - 1} \cdot e^{-r \cdot t}$$

όπου C, $C_i$ οι συγκεντρώσεις του methylene blue ή red reactif 195 (C εκροής, $C_i$ εισροής), t ο χρόνος, n το αντίστροφο της κλίσης της ισόθερμης προσρόφησης του Freundlich, A συντελεστής και r μια σταθερά.

Στην ισόθερμη προσρόφησης του Freundlich:

$$q = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

είναι:

q η ποσότητα του methylene blue ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (mg/g)

C η συγκέντρωση ισορροπίας του methylene blue στο διάλυμα (mg/L)

1/n η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich και

K ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich (L $mg^{-1}min^{-1}$)

Αφού προσδιορίσουμε τις παραμέτρους A, r, n, $C_i$ , στη συνέχεια υπολογίζουμε τη θεωρητική τιμή της συγκέντρωσης $C_{θεωρ}$. Είναι δυνατό να τεθεί n=2,5 αντί να προσδιορισθεί η βέλτιστη τιμή του.

Τέλος μπορούμε να υπολογίσουμε το τυπικό σφάλμα απόκλισης $s = \sqrt{\frac{\sum\left(C - C_{θεωρ}\right)^2}{n - p}}$

όπου n οι μετρήσεις που κάναμε και p οι παράμετροι. Για τη μικρότερη τιμή του σφάλματος εκτίμησης s (αυτή που πλησιάζει περισσότερο το 0) θα έχουμε και τη βέλτιστη τιμή των παραμέτρων. Για αυτές τις τιμές υπολογίζουμε το $C_{θεωρ}$ και κάνουμε την γραφική παράστασή του συναρτήσει του χρόνου.

$$\Delta t = t_i - t_{i-1}$$

$$\Delta V = V_i - V_{i-1}$$

$$t_{μεσο} = \frac{t_{i-1} + t_i}{2}$$

$$V_{μεσο} = \frac{V_{i-1} + V_i}{2}$$

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ⇒ είναι το χημικό φαινόμενο κατά το οποίο διάφορες επιφάνειες στερεών σωμάτων συγκρατούν ξένες ουσίες από υγρά. Η επιφάνεια που συγκρατεί τις ουσίες λέγεται προσροφητικό μέσο (absorbent), ενώ η συγκρατούμενη ουσία λέγεται προσροφούμενη ουσία (absorbate).

Η προσρόφηση είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο.

*ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ* ⇒ λέγεται το φαινόμενο κατά το οποίο τα μόρια της ξένης ουσίας εισέρχονται (διεισδύουν) ανάμεσα στα μόρια του απορροφητικού μέσου.

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ⇒ είναι η μελέτη της μεταβολής της προσροφούμενης ποσότητας συναρτήσει του χρόνου. Η κινητική προσρόφησης είναι διεργασία διαλείποντος έργου.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ → δεν υπάρχει ροή από και προς τον αντιδραστήρα. Το υγρό περιεχόμενο αναμιγνύεται πλήρως.

ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ⇒ ορίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης ενός από τα αντιδρώντα ή ενός από τα προϊόντα στη μονάδα του χρόνου.

$dC/dt = -kC$ όπου C η συγκέντρωση της πρώτης ύλης.

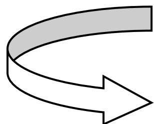
ΓΕΝΙΚΑ:

$dC/dt = -kC$ είναι κινητική 1ης τάξης

$dC/dt = -kC^2$ είναι κινητική 2ης τάξης

$dC/dt = -kC^{\nu}$ είναι κινητική $\nu^{ης}$ τάξης

ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



$dC/dt = -k(C - C\infty)$ όπου $C\infty = Ce$

Για την κινητική της προσρόφησης της χρωστικής ουσίας Methylene Blue χρησιμοποιούμε την **εξίσωση Lagegren**

Όπου:

- ✓ $C_o$ (mg/L) : αρχική συγκέντρωση του διαλύματος
- ✓ $C_e$ (mg/L) : είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα για χρόνο **t**→ ∞ (η συγκέντρωση του διαλύματος σε άπειρο χρόνο)
- ✓ k ($min^{-1}$) : σταθερά ταχύτητα προσρόφης
- ✓ t: ο χρόνος που διαρκεί το πείραμα (στην δικιά μας περίπτωση 95 min)
- ✓ m: η μάζα του προσροφητικού υλικού (στη δικία μας περίπτωση 1g)

Η εξίσωση Lagegren μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

Όπου:

- ✓ q (mg/g) : τα mg του Methylene Blue που προσροφήθηκαν από 1g προσροφητικού υλικού για χρόνο ισορροπίας (t→∞)

- ✓ $q_t$ (mg/g) : τα mg του Methylene Blue που προσροφήθηκαν από 1g προσροφητικού υλικού για χρόνο t

ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ $\Rightarrow$ λέγονται οι καμπύλες που προκύπτουν μετά την ισορροπία μεταξύ της υγρής φάσης (διάλυμα methylene blue) και της στερεής φάσης (πριονίδι, άχυρο) . Είναι διεργασία διαλείποντος έργου.

Γίνονται με σταθερή θερμοκρασία T=23°C.

Για να αποκατασταθεί η ισορροπία το πείραμα κρατάει 7 μέρες. (η πραγματική ισορροπία προέρχεται μετά από άπειρο χρόνο).

Για τις ισόθερμες χρησιμοποιούμε τα εξής μαθηματικά μοντέλα :

**Ισόθερμη Langmuir**

Η ισόθερμη αυτή αφορά προσρόφηση επιφανειών πλήρως ομογενοποιημένων με αμελητέα αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων των σωμάτων που συμμετέχουν στη διαδικασία.

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m}\right) \cdot \left(\frac{1}{C_e}\right)$$

Όπου:

- ✓ $K_L$ (L/mg) : είναι συντελεστής της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης
- ✓ $q_m$ (mg/g) : είναι συντελεστής της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ποσότητα της βαφής που προσροφήθηκε (mg/g) όταν ολοκληρώθηκε επιτυχώς ο χρωματικός διαποτισμός.
- ✓ $C_e$ (mg/L): είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα για χρόνο **t**$\rightarrow \infty$ (η συγκέντρωση του διαλύματος σε άπειρο χρόνο)

**Ισόθερμη Freundlich**

Η ισόθερμη αυτή αφορά τα αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις. Συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα και σε αντίθεση με αυτή του Langmuir ισχύει για ομογενοποιημένες επιφάνειες στις οποίες υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων που προσροφούνται.

Για αραιά διαλύματα η ισόθερμη προσρόφησης του Freundlich μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$q = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει τις συνθήκες ισορροπίας και μετασχηματίζοντας την λογαριθμικά προκύπτει η παρακάτω μορφή:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Όπου:

- ✓ q (mg/g): είναι η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού.
- ✓ $C_e$ (mg/L): είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα για χρόνο **t**$\rightarrow \infty$ (η συγκέντρωση του διαλύματος σε άπειρο χρόνο)
- ✓ 1/n : είναι η κλίση της ισόθερμης Freundlich και αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης (αδιάστατη παράμετρος).
- ✓ $K_F$ (L $mg^{-1}min^{-1}$) : είναι ο συντελεστής της ισόθερμης Freundlich που σχετίζεται με τη χωρητικότητα (capacity) της προσρόφησης, δηλαδή αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί.

Ένα υλικό έχει καλή προσροφητική ικανότητα όταν έχει :

- μεγάλο $K_F$

- μικρό n

R συντελεστής συσχέτησης

$R^2$ συντελεστής προσδιορισμού (ή τετράγωνο του συντελεστή συσχέτησης)

εκφράζει το ποσοστό της μεταβλητότητας της μεταβλητής Y που εξηγείται από την μεταβλητή X. Όσο πιο κοντά βρίσκεται η τιμή του $R^2$ στην μονάδα, τόσο πιο ισχυρή γίνεται η γραμμική σχέση εξάρτησης των μεταβλητών Y και X.

